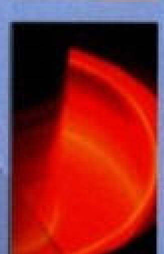
中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会







第5卷 有色金属材料工程（下）

黄伯云 李成功 石力开 邱冠周 左铁镛 主编



化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

参编学会

中国金属学会　中国化工学会　中国硅酸盐学会　中国有色金属学会　中国复合材料学会



第1卷　材料工程基础
主编：师昌绪　钟群鹏　李成功

第2卷　钢铁材料工程(上)
主编：干勇　田志凌　董瀚　冯涤　王新林

第3卷　钢铁材料工程(下)
主编：干勇　田志凌　董瀚　冯涤　王新林

第4卷　有色金属材料工程(上)
主编：黄伯云　李成功　石力开　邱冠周　左铁镛

第5卷　有色金属材料工程(下)
主编：黄伯云　李成功　石力开　邱冠周　左铁镛

第6卷　高分子材料工程(上)
主编：杨鸣波　唐志玉

第7卷　高分子材料工程(下)
主编：杨鸣波　唐志玉

第8卷　无机非金属材料工程(上)
主编：江东亮　李龙土　欧阳世翕　施剑林

第9卷　无机非金属材料工程(下)
主编：江东亮　李龙土　欧阳世翕　施剑林

第10卷　复合材料工程
主编：益小苏　杜善义　张立同

第11卷　信息功能材料工程(上)
主编：王占国　陈立泉　屠海令

第12卷　信息功能材料工程(中)
主编：王占国　陈立泉　屠海令

第13卷　信息功能材料工程(下)
主编：王占国　陈立泉　屠海令

第14卷　粉末冶金材料工程
主编：韩凤麟　马福康　曹勇家

第15卷　材料热处理工程
主编：樊东黎　潘健生　徐跃明　佟晓辉

第16卷　材料表面工程(上)
主编：徐滨士　刘世参

第17卷　材料表面工程(下)
主编：徐滨士　刘世参

第18卷　材料铸造成形工程(上)
主编：柳百成　黄天佑

第19卷　材料铸造成形工程(下)
主编：柳百成　黄天佑

第20卷　材料塑性成形工程(上)
主编：胡正寰　夏巨谌

第21卷　材料塑性成形工程(下)
主编：胡正寰　夏巨谌

第22卷　材料焊接工程(上)
主编：史耀武

第23卷　材料焊接工程(下)
主编：史耀武

第24卷　材料特种加工成形工程(上)
主编：王至尧

第25卷　材料特种加工成形工程(下)
主编：王至尧

第26卷　材料表征与检测技术
主编：徐祖耀　黄本立　鄢国强



ISBN 7-5025-7307-0

定价：160.00元

中国材料工程大典

中国机械工程学会　中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第5卷　有色金属材料工程（下）

黄伯云　李成功
石力开　邱冠周　左铁镛　主编

（京）新登字 039 号

内 容 简 介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域、将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第 5 卷，有色金属材料工程（下）。内容包括钨、钼及其合金，硬质合金，钽、铌及其合金，铍、锆、铪及其合金，贵金属及其合金，有色金属层状复合材料，有色金属新材料等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理有色金属材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第 5 卷，有色金属材料工程．下/黄伯云等主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7307-0
Ⅰ．中…　Ⅱ．黄…　Ⅲ．①材料科学②有色金属－金属材料　Ⅳ．①TB3②TG146
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 094447 号

中国材料工程大典
第 5 卷
有色金属材料工程（下）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
黄伯云等　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：洪雅姝
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码：100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 53¾　字数 2470 千字
2006 年 1 月第 1 版　2006 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7－5025－7307－0
定价：160.00 元

鸣　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协 作 单 位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

篇　目

篇	名称	主编
第5篇	高分子胶粘剂	主编：朱如瑾教授
第6篇	功能高分子	主编：罗祥林教授
第7篇	皮革材料	主编：张　扬教授

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

篇	名称	主编
第1篇	概论	主编：江东亮院士
第2篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第3篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士　徐廷献教授
第4篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授
第5篇	玻璃	主编：马眷荣教授
第6篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第7篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第8篇	耐火材料	主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第9篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士　沈万慈教授
第10篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授
第11篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

篇	名称	主编
第1篇	复合材料导论	主编：益小苏教授
第2篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第3篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授
第4篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授
第5篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授
第6篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授　刘占阳教授　高红梅教授
第7篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授
第8篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授　傅绍云教授
第9篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授　吴　昆教授
第10篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士　黄　勇教授
第11篇	碳基复合材料	主编：张立同院士　李贺军教授
第12篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授
第13篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士　梁　军教授
第14篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授
第15篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授　张子龙教授
第16篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

篇	名称	主编
第1篇	概论	主编：王占国院士
第2篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授
第3篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第4篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员
第5篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授　赵有文研究员
第6篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士
第7篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第8篇	存储材料	主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第9篇	显示材料	主编：邱　勇教授　应根裕教授
第10篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士
第11篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第12篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授
第13篇	超导材料	主编：陈立泉院士　蕲常青教授
第14篇	传感器材料	主编：陈治明教授　雷天民教授
第15篇	红外材料	主编：储君浩教授

第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士		
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授	解思深院士	
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员		
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授		
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授		

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授		
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授	夏志华教授	
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授		
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授		
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授		
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授	马福康教授	易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授	韩凤麟教授	

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授		
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授		
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员		
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员		
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员		
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士		
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授		
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员		

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士	刘世参教授	
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授		
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士	朱绍华教授	
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授		
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士	李长久教授	
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授		
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授		
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员	董首山研究员	
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授		
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授		
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授		
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授		
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士		
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工		
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士	朱绍华教授	
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授		

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士		
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授		
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授		
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授		
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授		

篇	名称	主编
第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授

A2

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》(简称《材料大典》)，其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　　言

《有色金属材料工程》是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

如何正确选材，合理用材，尽可能挖掘材料使用性能的潜力，提高材料利用率和循环使用率，以节约材料、节约能源，保证国民经济的可持续发展，这是广大科技人员急需解决的问题，也是编写《中国材料工程大典》中《有色金属材料工程》卷的目的。

在元素周期表中，除铁、铬、锰以外的金属元素统称为有色金属，国际统称非铁金属。各种有色金属元素都具有各自的独特性能。现代科技的发展，对材料提出了千差万别的各种特殊性能的要求，很大部分都是依靠发展有色金属材料来得到满足的。因此，有色金属材料的发展受到各国的高度重视。到 2004 年我国常用有色金属产量约 1500 多万吨，跃居世界第一位。今后，随着我国经济建设规模的不断扩大，对有色金属材料的需求，在产量、品质、品种等方面都将提出更高的要求。这对有色金属工业既是机遇，也是挑战。

根据大典编委会提出的大纲要求，经过有关专家多次讨论修改后，确定本卷共分 14 篇，约 470 万字，分上、下两册出版。为尽可能全面系统地反映有色金属材料的现状与发展，邀请了中南大学、北京科技大学、西北有色金属研究院、昆明贵金属研究所、北京有色金属研究总院、北京航空材料研究院、宁夏 905 厂、北京工业大学等单位的 68 位相关领域的专家参加编写和审稿。全书由黄伯云、李成功、石力开、邱冠周、左铁镛任主编，历时 4 年完稿。

各篇的主编如下:

第 1 篇	概论	黄伯云	邱冠周		
第 2 篇	铝及铝合金	田荣璋	肖亚庆		
第 3 篇	镁及镁合金	黎文献			
第 4 篇	铜及铜合金	汪明朴	尹志民		
第 5 篇	镍、钴及其合金	唐仁政			
第 6 篇	锌、铅、锡及其合金	田荣璋			
第 7 篇	钛及钛合金	李成功	马济民	邓　炬	
第 8 篇	钨、钼及其合金	王德志	潘叶金		
第 9 篇	硬质合金	吴恩熙			
第 10 篇	钽、铌及其合金材料	何季麟			
第 11 篇	铍、锆、铪及其合金材料	刘建章	聂大钧		
第 12 篇	贵金属及其合金材料	孙加林	张康侯	宁远涛	张永俐
第 13 篇	有色金属层状复合材料	张新明	谢建新		
第 14 篇	有色金属新材料	石力开	左铁镛		

本书是目前有关有色金属材料方面最全面、最系统的工具书。具有数据详细、齐全、新颖以及实用性和先进性相统一等特点。可供制造业和其他相关行业的工程技术人员，管理人员以及材料科学与工程专业的师生查阅。

由于内容多、时间紧和编著者水平所限，其中难免存在不少问题和不足，敬请广大读者批评指正。

黄伯云　李成功

石力开　邱冠周　左铁镛

2005 年 10 月 24 日

目 录

第



篇

钨、钼及其合金

主　编　王德志　潘叶金

主　审　赵慕岳

编　写　王德志　潘叶金　赵宝华
杨刘晓　陈国兴

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 概　　述

钨和钼是瑞典化学家 C.W.Scheele 分别在 1781 年和 1778 年发现的，属于难熔金属，近一个世纪以来，钨、钼及其合金以其高的熔点、密度、高温强度和硬度等特性而被广泛应用，其工业化生产也得到较快的发展，成为国民经济中一种重要的原料和不可替代的战略物质。

1 钨及其化合物的性质

1.1 金属钨的性质

1.1.1 钨的物理性质

钨的主要物理性质见表 8.1-1，钨的熔点及沸点在所有的金属中是最高的。

表 8.1-1 钨的主要物理性质

原子序数	74
稳定同位素及其在总钨中的含量/%	180（0.14）；182（26.41）；183（14.4）；184（30.64）；186（28.41）
相对原子质量	183.86
外层电子结构	$5d^4 6s^2$
德拜温度/K	400
晶体结构	630℃以上稳定，α－W，体心立方，$a = 0.316\ 522 \pm 0.000\ 009$ nm（25℃） 630℃以下稳定，β－W，立方晶格，$a = 0.504\ 6$ nm
密度/$g \cdot cm^{-3}$	α－W:19.246～19.256;β－W:18.9
熔点/K	$3\ 683 \pm 20$
沸点/K	$5\ 973 \pm 200$
临界温度/K	23 000
蒸气压/kPa	$\lg P = \frac{-44\ 000}{T} + 0.5\lg T + 7.884$（298～3 673 K）
熔化潜热/$kJ \cdot mol^{-1}$	40.13 ± 6.67
升华热(25℃)/$kJ \cdot mol^{-1}$	847.8
蒸发热(沸点)/$kJ \cdot mol^{-1}$	823.85 ± 20.9
标准熵/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	33.45 ± 0.84
比热容/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$与温度的关系式	$c_p = 24.85 - 1.194 \times 10^5 T^{-2} + 1.669 \times 10^{-3} T + 4.234 \times 10^{-10} T^3$(298～2 273 K)
298 K	24.02
1 000 K	26.82
2 000 K	31.55

续表 8.1-1

线胀系数（298～2 273 K）	
粉末冶金棒	$-8.69 \times 10^{-3} + 3.83 \times 10^{-4} T + 7.92 \times 10^{-8} T^2$
粉末冶金板	$-4.58 \times 10^{-3} + 3.65 \times 10^{-4} T + 9.81 \times 10^{-8} T^2$
电弧熔炼板	$-6.76 \times 10^{-3} + 3.91 \times 10^{-4} T + 8.98 \times 10^{-8} T^2$
电阻率(273 K)/Ω·m	4.89×10^{-8}
(300～1 240 K)	$4.334\ 71 \times 10^{-12} T^2 + 2.196\ 91 \times 10^{-8} T - 1.640\ 11 \times 10^{-6}$
(1 240～2 570 K)	$-4.060\ 12 \times 10^{-12} T^2 + 4.670\ 93 \times 10^{-8} T - 1.941\ 0 \times 10^{-5}$
电子逸出功/eV	4.5
间隙杂质近似溶解度 20℃/10^{-6}	<0.1
热中子俘获面/m^2	18×10^{-28}

注：T 表示热力学温度，下同。

间隙杂质碳、氮、氧、氢在钨中的溶解度很小（氧在钨中溶解度小于 10^{-5}），往往以相应的化合物在晶界析出，严重影响其物理和化学性能。间隙杂质含量对钨的塑－脆转变温度的影响见表 8.1-2。

表 8.1-2 间隙杂质含量对钨塑－脆转变温度的影响

制取方法	杂质含量/10^{-6}				转变温度/℃
	C	O	N	H	
真空重熔	400	230	26	30	500
电弧熔炼	300	40	10	2	200
一次区域熔炼	240	10	10	10	100
二次区域熔炼	200	10	10	10	20
预脱碳后区域熔炼	10	10	10	1	－196

1.1.2 钨的化学性质

致密钨的化学性质稳定，在常温下除氟外一般不与其他元素和化合物作用，但在高温下与部分元素和化合物反应。

1）钨与非金属的反应　表 8.1-3 列出了钨与非金属元素间的反应。

表 8.1-3 钨与非金属元素间的反应

元素	反应条件	产　物	备　注
硼	W＋B 粉末混合物坯块 在 500℃的 H_2 中 1 h 在 800～1 200℃的 Ar 中 2 h	W_2B，WB，W_2B_5，WB_4	硼化物的形成取决于 W/B 比
碳	在 800～1 900℃反应 800℃ 1 050℃ 1 550℃ 1 900℃	W_2C，WC	取决于反应物的形成和气氛 钨箔上 CVD 碳层 细粉混合物 碳粉中的多晶钨丝 碳粉中的单晶钨丝

续表 8.1-3

元素	反应条件	产　物	备　注
硅	在高温和保护性气氛下 W/Si 粉末混合物	WSi_2，W_3Si_2，W_2Si_3，W_5Si_3	初始材料的性质和实验条件决定反应产物
磷	W/P（红）混合物在 700 ~ 900℃	WP_2	真空中
砷	W/As 混合物在 620℃	WAs_2	保护性气氛
氧	反应起始温度约 400℃	WO_3	高于 500℃ 氧化层出现裂纹，800℃ WO_3 升华
硫	熔融硫或蒸汽缓慢侵蚀，粉末混合物在 400℃开始反应	WS_2	
硒	W/Se 混合物起始温度在 480 ~ 520℃	WSe_2	放热
碲	混合物在 600 ~ 700℃缓慢反应	WTe_2	真空中
氟	室温下已反应	主要产物 WF_6	反应产物不稳定，氧存在的条件下未形成保护层
氯	在 250 ~ 300℃开始侵蚀 高于 2 000 K	中低温下主要是 WCl_6 高温下主要是 WCl_2	
		$WOCl_4$，WO_2Cl_2	在 O 或 H_2O 存在时
溴	在 450 ~ 500℃开始反应	WBr_6，WBr_5，WBr_4	反应产物取决于反应条件
		$WOBr_4$，WO_2Br_2	在 O 或 H_2O 存在时
碘	碘蒸汽在 550 ~ 700℃开始反应	W_6I_{12}	O 或 H_2O 加强侵蚀

2）钨与金属的反应　表 8.1-4 列出了钨与金属元素间的反应。

表 8.1-4　钨与金属元素间的反应

元　素	反应条件及产物
IA 族：碱金属 Li，Na，K，Rb，Cs	钨在熔融碱金属中的溶解度非常低，不发生反应。在长时间的腐蚀试验中有轻微的侵蚀，且腐蚀与温度有关，受微量氧的影响 在高达 1 900℃的温度下，钨在铯蒸气中还具有优异的化学稳定性，使得钨在太空船离子推进系统中有着重要的应用
IB 族 Cu，Ag，Au	不与钨发生反应。Cu－W 和 Ag－W 假合金，结合了两种金属的优良特性，在电触头材料和电极材料中起着重要的作用
ⅡA 族：碱土金属 Be，Mg，Ca，Sr，Ba	在 750 ~ 1 000℃，W 与 Be 反应形成 WBe_{12} 和 WBe_{22}，高于 1 000℃，只有 WBe_{22} 是稳定的，W 与 Be 蒸气反应形成扩散区，在内部形成 WBe_2，在外部形成 WBe_{12} 和 WBe_{22} Mg，Ca，Sr，Ba 不与 W 反应，且钨在这些熔融金属中的溶解度非常低
ⅡB 族 Zn，Cd，Hg	不发生反应
ⅢB 族 Sc，Y，La 及稀土金属	不与钨形成金属间化合物 高温下，钨在熔融金属中有一定的溶解度，且在 1 927℃，随原子半径的增大，溶解度从 Sc4.5%（摩尔分数）降低到 La<0.1%（摩尔分数）
ⅢA 族 Al，Ga，In，Tl	W 溶解于熔融的 Al 中，通过包晶反应形成三种化合物：WAl_{12}，WAl_5 和 WAl_4 在大气压力下，W 不与 Ga 反应形成金属间化合物，但在温度为 400 ~ 800℃，压力增加到 77 MPa 时，形成 W_2Ga_5 和 W_2Ga_3，温度为 900 ~ 1 100℃时、W 在熔融的 Ga 中有微小的溶解度
ⅣB 族 Ti，Zr，Hf 和 Th	与 Ti 无中间相形成，在 α－Ti 中，W 有微量溶解，但在 740℃，~25%Ti（摩尔分数）溶解于 W 中，温度高于 1 250℃，W 与 β－Ti 形成连续固溶体 W 与 Zr 反应形成 ZrW_2，Zr 在 W 中的固溶度为 3.0% ~ 10.0%（摩尔分数，>2 000℃），W 在 α－Zr 中的最大固溶度为 0.5%（摩尔分数），在 β－Zr 中的最大固溶度为 4%（摩尔分数） W 与 Hf 反应形成 HfW_2，W 在 α－Hf 中的固溶度为 0.9%（摩尔分数，1 560℃），在 β－Hf 中的固溶度为 13.5%（摩尔分数，1 950℃），Hf 在 W 中的固溶度为 4%（摩尔分数，800℃），9%（摩尔分数，2 512℃） W 与 Th 不发生反应，W 在液态 Th 中的溶解度为：1.2%（摩尔分数，1 695℃），8.0%（摩尔分数，2 509℃）
ⅣA 族 Ge，Sn，Pb	Ge 在高温和高压下（77 MPa，1 500 ~ 2 500℃）与 W 反应形成 W_5Ge_3 和 WGe_2，两金属间不发生固溶 Sn，Pb 不与 W 发生反应，无化合物形成
VB 族 V，Nb，Ta	存在无限固溶体，无化合物形成

续表 8.1-3

元素	反应条件	产　物	备　注
硅	在高温和保护性气氛下 W/Si 粉末混合物	WSi_2，W_3Si_2，W_2Si_3，W_5Si_3	初始材料的性质和实验条件决定反应产物
磷	W/P（红）混合物在 700～900℃	WP_2	真空中
砷	W/As 混合物在 620℃	WAs_2	保护性气氛
氧	反应起始温度约 400℃	WO_3	高于 500℃氧化层出现裂纹，800℃ WO_3 升华
硫	熔融硫或蒸汽缓慢侵蚀，粉末混合物在 400℃开始反应	WS_2	
硒	W/Se 混合物起始温度在 480～520℃	WSe_2	放热
碲	混合物在 600～700℃缓慢反应	WTe_2	真空中
氟	室温下已反应	主要产物 WF_6	反应产物不稳定，氧存在的条件下未形成保护层
氯	在 250～300℃开始侵蚀 高于 2 000 K	中低温下主要是 WCl_6 高温下主要是 WCl_2	
		$WOCl_4$，WO_2Cl_2	在 O 或 H_2O 存在时
溴	在 450～500℃开始反应	WBr_6，WBr_5，WBr_4	反应产物取决于反应条件
		$WOBr_4$，WO_2Br_2	在 O 或 H_2O 存在时
碘	碘蒸汽在 550～700℃开始反应	W_6I_{12}	O 或 H_2O 加强侵蚀

2）钨与金属的反应　表 8.1-4 列出了钨与金属元素间的反应。

表 8.1-4　钨与金属元素间的反应

元　素	反应条件及产物
IA 族：碱金属 Li，Na，K，Rb，Cs	钨在熔融碱金属中的溶解度非常低，不发生反应。在长时间的腐蚀试验中有轻微的侵蚀，且腐蚀与温度有关，受微量氧的影响 在高达 1 900℃的温度下，钨在铯蒸气中还具有优异的化学稳定性，使得钨在太空船离子推进系统中有着重要的应用
IB 族 Cu，Ag，Au	不与钨发生反应。Cu－W 和 Ag－W 假合金，结合了两种金属的优良特性，在电触头材料和电极材料中起着重要的作用
ⅡA 族：碱土金属 Be，Mg，Ca，Sr，Ba	在 750～1 000℃，W 与 Be 反应形成 WBe_{12} 和 WBe_{22}，高于 1 000℃，只有 WBe_{22} 是稳定的，W 与 Be 蒸气反应形成扩散区，在内部形成 WBe_2，在外部形成 WBe_{12} 和 WBe_{22} Mg，Ca，Sr，Ba 不与 W 反应，且钨在这些熔融金属中的溶解度非常低
ⅡB 族 Zn，Cd，Hg	不发生反应
ⅢB 族 Sc，Y，La 及稀土金属	不与钨形成金属间化合物 高温下，钨在熔融金属中有一定的溶解度，且在 1 927℃，随原子半径的增大，溶解度从 Sc4.5%（摩尔分数）降低到 La<0.1%（摩尔分数）
ⅢA 族 Al，Ga，In，Tl	W 溶解于熔融的 Al 中，通过包晶反应形成三种化合物：WAl_{12}，WAl_5 和 WAl_4 在大气压力下，W 不与 Ga 反应形成金属间化合物，但在温度为 400～800℃，压力增加到 77 MPa 时，形成 W_2Ga_5 和 W_2Ga_3，温度为 900～1 100℃时、W 在熔融的 Ga 中有微小的溶解度
ⅣB 族 Ti，Zr，Hf 和 Th	与 Ti 无中间相形成，在 α－Ti 中，W 有微量溶解，但在 740℃，～25%Ti（摩尔分数）溶解于 W 中，温度高于 1 250℃，W 与 β－Ti 形成连续固溶体 W 与 Zr 反应形成 ZrW_2，Zr 在 W 中的固溶度为 3.0%～10.0%（摩尔分数，>2 000℃），W 在 α－Zr 中的最大固溶度为 0.5%（摩尔分数），在 β－Zr 中的最大固溶度为 4%（摩尔分数） W 与 Hf 反应形成 HfW_2，W 在 α－Hf 中的固溶度为 0.9%（摩尔分数，1 560℃），在 β－Hf 中的固溶度为 13.5%（摩尔分数，1 950℃），Hf 在 W 中的固溶度为 4%（摩尔分数，800℃），9%（摩尔分数，2 512℃） W 与 Th 不发生反应，W 在液态 Th 中的溶解度为：1.2%（摩尔分数，1 695℃），8.0%（摩尔分数，2 509℃）
ⅣA 族 Ge，Sn，Pb	Ge 在高温和高压下（77 MPa，1 500～2 500℃）与 W 反应形成 W_5Ge_3 和 WGe_2，两金属间不发生固溶 Sn，Pb 不与 W 发生反应，无化合物形成
VB 族 V，Nb，Ta	存在无限固溶体，无化合物形成

续表 8.1-5

化合物	反应条件及产物
二氧化硅（SiO_2）	>2 000℃，W开始轻微氧化：$2W+3SiO_2 \longrightarrow 2WO_3+3Si$
氮化硅（Si_3N_4）	在1 300℃的真空中，形成硅化钨
四氯化硅（$SiCl_4$）	1 000～1 200℃，在H_2气氛中，发生反应：$W+2SiCl_4+4H_2 \longrightarrow WSi_2+8HCl$
四溴化硅（$SiBr_4$）	同以上类似反应
碳化硅（SiC）	1 100～1 900℃，形成碳化钨和硅化钨
磷化氢（PH_3）	850℃，形成WP
磷酸（H_3PO_4）	在一定温度和时间下，有轻微的腐蚀

② 钨与金属化合物的反应　表8.1-6列出了钨与金属化合物的反应。

表 8.1-6　钨与金属化合物的反应

化合物	反应条件及产物
Na_2O	>500℃，$W+4Na_2O \longrightarrow Na_2WO_4+6Na$
Na_2O_2	剧烈反应
$NaNO_3$	剧烈反应
$NaNO_2$	剧烈反应
NaCl	轻微侵蚀
Na_2S	<1 500℃，无反应
Na_2SO_4	>320℃，$3W+2Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na_2WO_4+WS_2$
NaB	形成硼化物
Na_2CO_3	≥950℃，$W+3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2WO_4+2Na_2O+3CO$
KNO_3	剧烈反应
$KClO_3$	剧烈反应
BeO	>1 800℃，形成氧化钨
MgO	≥2 000℃，反应产物为Mg，$MgWO_3$，$MgWO_4$，WO_2和WO_3
CaO	≥1 900℃，形成$CaWO_3$和$CaWO_4$
SrO	≥850℃，形成Sr_3WO_6和$SrWO_4$，同时发生反应：$2Sr_3WO_6+W \longrightarrow 3SrWO_4+3Sr$
BaO	≥800℃，$6BaO+W \longrightarrow Ba_3WO_6+3Ba$，>1 000℃，$Ba_3WO_6$分解成挥发性$WO_3$和Ba
$BaCO_3$	600～800℃，$3BaCO_3+W \longrightarrow Ba_3WO_6+3CO$

续表 8.1-6

化合物	反应条件及产物
Al_2O_3	>1 900℃，熔融Al_2O_3发生非常慢的反应：$3W+Al_2O_3 \longrightarrow 2WO_2+4Al$，$W+Al_2O_3 \longrightarrow WO_3+2Al$
ZrO_2	在1 600℃的真空或1 400～1 500℃的保护性气氛中与钨共存
ThO_2	在2 200℃的真空或2 000℃的保护性气氛中与钨共存，>1 723℃，$2W+\alpha-ThO_2 \longrightarrow 2WO_x+\alpha-Th$
$K_2Cr_2O_7$	650～660℃，$W+K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2WO_4+Cr_2O_3$
UO_2	无反应

4）钨在各种溶液中的行为　表8.1-7列出了钨在各种溶液中的行为。

表 8.1-7　钨在各种溶液中的行为

腐蚀介质	反应情况
盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸	常温下在酸中稳定，在90～100℃被稀或浓的盐酸、硫酸轻度腐蚀，被稀或浓硝酸强烈侵蚀，在氢氟酸中稳定
王水	常温时不起作用，加热后迅速反应
硫酸与硝酸的混合液	在常温下稳定（该溶液用于钨丝绕丝时溶解除去钼芯线丝）
氢氟酸与硝酸的混合液	溶解
双氧水	溶解
氨水	不反应，有H_2O_2存在时被轻度腐蚀
碱溶液	在冷的NaOH（KOH）中稳定，在有氧存在并加热后轻度腐蚀

1.1.3　钨的力学性质

钨的部分力学性质见表8.1-8。

表 8.1-8　钨的部分力学性质

性　质		数　值
体积模量/Pa		$3.108\times10^{11}-1.759\times10^{7}T+0.344\times10^{3}T^2$
切变模量/Pa		$1.603\times10^{11}-1.456\times10^{7}T+3.28\times10^{3}T^2$
弹性模量/GPa		390
泊松比		0.30
维氏硬度 HV	轻微变形>1.0 mm板、丝	3 000～5 000
	大变形<1.0 mm板、丝	5 000～7 000
	再结晶（细晶粒）	3 600
抗拉强度/MPa	轻微变形>1.0 mm板、丝	980～1 750
	大变形<1.0 mm板、丝	1 470～1 960
	再结晶（细晶粒）	980～1 190
塑-脆转变温度/℃	弯曲检验	200～500
最小的UTS/MPa	再结晶	600

1.2 钨化合物的性质

钨属周期表第6周期ⅥB族，其主要价态为-2，-1，0，+2、+3，+4、+5和+6，其中高价态+5和+6是最稳定的。

1.2.1 钨与金属：金属间化合物与相

钨与金属元素Be、Al、Ca、Ce、Ga、Zr、Hf、Tc、Re、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Os、Ir和Pt等形成金属间化合物，其性质列于表8.1-9。

表8.1-9 钨的金属间化合物性质

元素	化合物	性质
Be	WBe_{22}	晶体结构：立方 $Zn_{22}Zr$ 型，$a=1.161\sim1.164$ nm
	WBe_{12}	密度：4.25 $g\cdot cm^{-3}$，晶体结构：四方 $D2_bMn_{12}Th$ 型，$a=0.7234\sim0.7362$ nm，$c=0.4216$ nm
	WBe_2	晶体结构：六方 $C_{14}MgZn_2$ 型，$a=0.4446\sim0.4578$ nm，$c=0.7289\sim0.7429$ nm
Zr	W_2Zr	晶体结构：立方 $C_{15}Cu_2Mg$ 型，$a=0.7612\sim0.76195$ nm
Hf	W_2Hf	晶体结构：立方 $C_{15}Cu_2Mg$ 型，$a=0.75825\sim0.7591$ nm
Tc	WTc_3	晶体结构：四方 $D8_b$ 型，$a=0.9479\sim0.9507$ nm，$c=0.4952\sim0.5166$ nm
Re	κ相	26.5%W，晶体结构：立方 A12α-Mn 型，$a=0.954\sim0.9588$ nm
		σ相，29.0%~56.5%W（摩尔分数），晶体结构：四方 $D8_b\sigma$-CrFe 型，$a=0.955\sim0.9645$ nm，$c=0.498\sim0.5038$ nm
Fe	WFe_2	λ相，晶体结构：六方 $C_{14}MgZn_2$ 型，$a=0.4727\sim0.4745$ nm，$c=0.7694\sim0.7726$ nm
	W_6Fe_7	μ相，晶体结构：六方 $D8_5Fe_7W_6$ 型，$a=0.4714\sim0.4764$ nm，$c=2.5728\sim2.585$ nm
	WFe	δ相，晶体结构：斜方 MoNi 型，$a=0.776$ nm，$b=1.248$ nm，$c=0.710$ nm
Ru	W_3Ru_2	ρ相，59.5~66.5%W，晶体结构：四方 $D8_b\sigma$-CrFe 型，$a=0.955\sim0.9561$ nm，$c=0.496\sim0.4973$ nm
Os	W_3Os	σ相，晶体结构：四方 $D8_b\sigma$-CrFe 型，$a=0.96343\sim0.9659$ nm，$c=0.49810\sim0.5001$ nm
	WOs_3	晶体结构：六方，$a=0.275$ nm，$c=0.437$ nm
Co	WCo_3	χ相，晶体结构：六方 $D0_{19}Ni_3Sn$ 型，$a=0.5126\sim0.5130$ nm，$c=0.4125\sim0.4128$ nm
	W_6Co_7	γ相，晶体结构：斜方 $D8_5Fe_7W_6$ 型，$a=0.8957$ nm，$\alpha=30.66°$
Rh	WRh	ε相，20%~52%W（摩尔分数），晶体结构：密排六方 A3Mg 型，$a=0.2708$ nm，$c=0.4125\sim0.4128$ nm
	WRh_3	ε′相，晶体结构：六方 $D0_{19}Ni_3Sn$ 型，$a=0.5453$ nm，$c=0.4350$ nm
Ir	W_3Ir	σ相，晶体结构：四方 $D8_b\sigma$-CrFe 型，$a=0.9672\sim0.9700$ nm，$c=0.499\sim0.5010$ nm
	WIr	ε′相，晶体结构：斜方 $B_{19}\beta$-AuCd 型，$a=0.4452$ nm，$b=0.2760$ nm，$c=0.4811$ nm
	WIr_3	ε′相，22%~66%W（摩尔分数），晶体结构：密排六方 A3Mg 型，$a=0.274\sim0.276$ nm，$c=0.4389\sim0.456$ nm
Ni	WNi_4	β相，晶体结构：四方 $D1_aMoNi_4$ 型，$a=0.5730$ nm，$c=0.3533$ nm
	WNi	δ相，晶体结构：斜方 MoNi 型，$a=0.776$ nm，$b=1.248$ nm，$c=0.710$ nm
	W_2Ni	γ相，晶体结构：体心四方，$a=1.040$ nm，$c=1.090$ nm
Pt		γ相，33%~37%W（摩尔分数），晶体结构：立方扭曲 fcc 结构，$a=0.3895$ nm，$c=0.3943$ nm
		ε相，45%~52%W（摩尔分数），晶体结构：密排六方 Pt_3Mo_2 型，$a=0.2796$ nm，$c=0.4493$ nm
Al	WAl_{12}	密度：3.88 $g\cdot cm^{-3}$，晶体结构：立方相，$a=0.7580$ nm
	WAl_5	密度：5.50 $g\cdot cm^{-3}$，晶体结构：六方 $\delta MoAl_5$ 型，$a=0.4902$ nm，$b=0.8857\sim0.8860$ nm
	WAl_4	密度：6.60 $g\cdot cm^{-3}$，晶体结构：单斜ε相，$a=0.5272$ nm，$b=1.7771$ nm，$c=0.5218$ nm，$\beta=100.20°$
Ga	W_2Ga_5 (400~800℃)	晶体结构：四方 Hg_5Mn_2 型，$a=0.8948$ nm，$c=0.2674$ nm
	W_2Ga_3 >800℃	晶体结构：六方，$a=0.3006$ nm，$c=0.4738$ nm
Ge	β-WGe_2	晶体结构：$C11_bMoSi_2$ 型，$a=0.3320$ nm，$c=0.8192$ nm
	α-WGe_2	晶体结构：$C23PbCl_2$ 型，$a=0.6399$ nm，$c=0.8544$ nm
	W_5Ge_3	晶体结构：$D8_mW_5Si_3$ 型，$a=0.981$ nm，$c=0.492$ nm
	W_5Ge_3	晶体结构：$D8_lCr_5B_3$ 型，$a=0.625$ nm，$c=1.172$ nm
Ce	W_2Ce	存在不确定性

1.2.2 钨与非金属

钨与非金属元素B、C、Si、N、P、As、O、S、Se、Te、F、Cl、Br和I形成化合物。

1）钨与硼 钨与硼形成的化合物性质列于表8.1-10。

表8.1-10 钨与硼形成的化合物性质

化合物	性 质
W_2B	密度：16.72 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：2 665～2 920℃，显微硬度：2 350HB（1 N），$-\Delta H°_{298}$ = 65.3 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：四方 $C16CuAl_2$ 型，a = 0.556 4～0.556 73 nm，c = 0.473 5～0.474 8 nm
α－WB	密度：16.00 $g \cdot cm^{-3}$，灰色，$-\Delta H°_{298}$ = 63 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：四方 B_gαMoB型，a = 0.310 1～0.311 5 nm，c = 1.691～1.695 nm
β－WB	密度：16.00 $g \cdot cm^{-3}$，灰色，熔点：2 665～2 920℃，显微硬度：2 600HB（1 N），弹性模量：608 MPa，电阻率：25 $\mu\Omega \cdot cm$，$-\Delta H°_{298}$ = 54.5 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：斜方 B_fCrB 型，a = 0.312 4～0.319 nm，b = 0.84～0.844 5 nm，c = 0.306～0.307 nm
W_2B_{5-x}	密度：13.1 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：2 200～2 980℃，显微硬度：2 700HB（1 N），弹性模量：755 MPa，电阻率：19 $\mu\Omega \cdot cm$，$-\Delta H°_{298}$ = 192.5 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：六方 $D8_hMo_2B_5$ 型，a = 0.298 2～0.298 6 nm，c = 1.381～1.389 nm
$W_{1-x}B_3$	密度：8.40 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：2 020～2 200℃，$-\Delta H°_{298}$ = 82.5 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：四方 $Mo_{1-x}B_3$ 型，a = 0.518 9～0.520 0 nm，c = 0.633 2～0.634 0 nm

2）钨与碳 钨与碳形成的化合物性质列于表8.1-11。

3）钨与硅 钨与硅形成的化合物性质列于表8.1-12。

表8.1-11 钨与碳形成的化合物性质

化合物	性 质
W_2C	密度：17.2 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：2 785℃ ± 10℃，显微硬度：1 990HB（0.5 N），弹性模量：420 MPa，线胀系数：1.2×10^{-6} K^{-1}（a 轴），11.4×10^{-6} K^{-1}（c 轴），电阻率：76～80 $\mu\Omega \cdot cm$（室温），125 $\mu\Omega \cdot cm$（2 000℃），热电阻系数：1.95×10^{-3} K^{-1}，热电子发射：190 $A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$，超导临界温度：2.74 K，$-\Delta H°_{298}$ = 26.4 $kJ \cdot mol^{-1}$，晶体结构：β′→β″（2 100～2 140℃），β″→β（2 490℃） β（初期的 γW_2C），六方 $P6_3/mmc$，a = 0.298 5～0.300 0 nm，c = 0.471 6～0.473 0 nm β′（初期的 βW_2C），斜方 Pbcn ζFe_2N 型，a = 0.472 8 nm，b = 0.600 9 nm，c = 0.519 3 nm β″（初期的 εW_2C），六方 P3ml εFe_2N 型，a = 0.518 4 nm，b = 0.472 1 nm 1250℃分解成W和WC，能耐多种酸，但在热的浓 HNO_3 或混合酸 HNO_3 + HF（1:4）中分解 在室温 F_2、200℃ Cl_2 中发生侵蚀，500℃空气或氧气中发生氧化
WC_{1-x}	2 530～2 535℃发生共析转变，分解为β（W_2C）+δ（WC） 晶体结构：fcc，B1NaCl型，a = 0.422 0 nm
WC	是室温下惟一稳定的碳化钨 密度：15.7 $g \cdot cm^{-3}$，弹性模量：670～707 GPa，切变模量：262～298 GPa，压缩模量：384 GPa WC单晶的室温努普显微压痕硬度在（0001）面上从2 200到2 500变化，在[0001]方向上为1 000，垂直此方向为2 500 WC多晶的硬度与晶粒尺寸有关，细晶WC的硬度为2 400～2 800HB（HV30） 表面能：1.7 $J \cdot m^{-2}$，$-\Delta H°_{298}$ = 40.5 $kJ \cdot mol^{-1}$，线胀系数：$5.2 \times 10^{-6} K^{-1}$（$a$ 轴），$7.3 \times 10^{-6} K^{-1}$（$c$ 轴）， 电阻率：17～25 $\mu\Omega \cdot cm$，热导率：1.2 $J \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ 磁化率：$+0.005 \times 10^{-6}$，超导临界温度：10 K 晶体结构：六方 Bh WC型，a = 0.290 6～0.296 6 nm，c = 0.283 64～0.283 74 nm 在室温 F_2、>400℃ Cl_2 中发生侵蚀，>300～500℃空气或氧气中WC细粉发生氧化

表8.1-12 钨与硅形成的化合物性质

化合物	性 质
W_5Si_3	密度：12.2 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：2 370℃，$-\Delta H°_{298}$ = 125 $kJ \cdot mol^{-1}$ 晶体结构：四方 $D8_mW_5Si_3$ 型，a = 0.960 1 nm，c = 0.497 2 nm
WSi_2	密度：9.30 $g \cdot cm^{-3}$，蓝灰色，熔点：2 150～2 182℃，显微硬度：12 GPa（1 N） 弹性模量：430 MPa，电阻率：12 $\mu\Omega \cdot cm$，$-\Delta H°_{298}$ = 92 $kJ \cdot mol^{-1}$， 晶体结构：四方 CII_bMoSi_2 型，a = 0.321 1 nm，c = 0.786 8 nm 不溶于水，受 F_2、Cl_2、熔碱、HNO_3 － HF混合液的侵蚀，在<900℃的空气中稳定

4）钨与氮 钨与氮形成化合物的条件及性质列于表8.1-13。

表8.1-13 钨与氮形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
β－W_2N	由钨粉与氨气在825～875℃反应生成 $-\Delta H°_{298}$ = 12.6 $kJ \cdot mol^{-1}$ 晶体结构：fccB1NaCl型，a = 0.412～0.414 nm
δ－WN	由钨粉与流动的干氨气在800℃反应数小时生成 $-\Delta H°_{298}$ = 24.5 $kJ \cdot mol^{-1}$ 晶体结构：六方 B_hWC 型，a = 0.289 3 nm，c = 0.282 6 nm
$\delta_R{}^V WN_2$	钨丝在纯氮中2 500℃直接生成 熔点：400℃，棕黑色，晶体结构：斜方 $R3_m\delta_R{}^V$ 型，a = 0.289 nm，b = 1.640 nm

5）钨与磷 钨与磷形成化合物的条件及性质列于表8.1-14。

6）钨与砷 钨与砷形成的化合物性质列于表8.1-15。

表 8.1-14 钨与磷形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
W_3P	电弧熔炼生成、800～1 000℃退火后消失，可能是一种亚稳相 晶体结构：四方，a = 0.985 8 nm，c = 0.480 0 nm
WP	由 WP_2 分解或直接合成，密度：12.3 g·cm^{-3}，熔点：1 450℃，灰色 晶体结构：斜方 B31MnP 型，a = 0.573 4 nm，b = 0.324 9 nm，c = 0.622 2 nm 不溶于水、HCl、碱，溶于 HF 和王水
WP_2	钨粉与红磷在真空中加热至 700～950℃生成，或 WO_3 与 P 在 550℃反应生成 密度：9.17 g·cm^{-3}，黑色，不溶于水、酸、酒精和醚 晶体结构：低温转变成 α－WP_2，单斜 $NbAs_2$ 型，a = 0.850 1～0.850 2 nm，b = 0.316 7～0.316 95 nm，c = 0.746 6～0.744 1 nm，β = 119.33°，－119.36°，高温转变成 β－WP_2，斜方 MoP_2 型，a = 0.316 6 nm，b = 1.116 1 nm，c = 0.497 3 nm

表 8.1-15 钨与砷形成化合物的性质

化合物	性　质
W_2As_3	600～1 100℃密闭的石英管中生成 晶体结构：单斜，a = 1.334 6 nm，b = 0.327 8 nm，c = 0.959 9 nm，β = 124.80°
WAs_2	600～1 100℃密闭的石英管中生成 密度：6.9 g·cm^{-3}，黑色 晶体结构：单斜 $MoAs_2$ 型，a = 0.907 8～0.908 5 nm，b = 0.331 77～0.331 8 nm，c = 0.768 6～0.769 0 nm，β = 119.42°～119.51° 在空气中稳定，温度高于 400℃与水反应，高于 500℃与氯反应，不溶于 HF、HCl 和碱

7) 钨与氧　钨与氧形成化合物的条件及性质列于表 8.1-16。

8) 钨与硫　钨与硫形成化合物的条件及性质列于表 8.1-17。

9) 钨与硒　钨与硒形成化合物的条件及性质列于表 8.1-18。

10) 钨与碲　钨与碲形成化合物的条件及性质列于表 8.1-19。

表 8.1-16 钨与氧形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
α－WO_3	由钨酸或 APT 在空气或氧气中锻烧而成： $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$（750～800℃） $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})\cdot 4H_2O \rightarrow 12WO_3 + 10NH_3 + 11H_2O$ 密度：7.21～7.30 g·cm^{-3}，熔点：1 472℃，＞750 开始显著升华，沸点：1 837℃ 显微硬度：830～1 630 MPa（0.5 N），黄色（－27～－50℃呈蓝白色，＜－50℃呈白色，高温呈棕黄色） $-\Delta H^\circ_{298}$ = 832～853 kJ·mol^{-1}，电阻率：0.14～0.18 Ω·cm 晶体结构： ＞740℃，四方 P4/nmm－D^7_{4h}，a = 0.527 2 nm，c = 0.392 0 nm（950℃） 330～740℃，斜方 Pmnb－D^{16}_{2h}，a = 0.734 0 nm，b = 0.754 6 nm，c = 0.772 8 nm ＋17～330℃，单斜 γ－WO_3，$P2_1/n$，a = 0.730 2～0.730 6 nm，b = 0.753 0～0.754 1 nm，c = 0.769 0～0.769 2 nm －50～＋17℃，三斜 β－WO_3，P1－C^1_i，a = 0.730 nm，b = 0.752 nm，c = 0.769 nm，α = 88.85°，β = 90.92° －143～－50℃，单斜 α－WO_3，Pc－C^2_s，a = 0.527 5 nm，b = 0.515 5 nm，c = 0.767 2 nm，β = 91.7°（－70℃） 不溶于 HF 外的其他酸，在碱溶液或熔融碱中易分解
$WO_{2.9}$	是氢还原 WO_3 到 W 的中间化合物，在 500～550℃、水蒸气分压 0.6×10^5 Pa（0.6 bar）时得到纯净态 密度：7.15 g·cm^{-3}，蓝色至深蓝色 $-\Delta H^\circ_{298}$ = 800～816 kJ·mol^{-1}，电阻率：5×10^{-3} Ω·cm 晶体结构：单斜 P2/m－C^1_{2h}，a = 1.205 nm，b = 0.376 7 nm，c = 0.359 nm，β = 94.72°
$WO_{2.72}$	是氢还原 WO_3 到 W 的中间化合物，在 900℃、水蒸气分压 0.8×10^5 Pa（0.8 bar）时得到纯净态 密度：7.724～7.989 g·cm^{-3}，紫红色（晶须呈棕红色） $-\Delta H^\circ_{298}$ = 743～780 kJ·mol^{-1}，电阻率：（2～3）×10^{-4} Ω·cm 晶体结构：单斜 P2/m－C^1_{2h}，a = 1.828 nm，b = 0.377 5 nm，c = 1.398 nm，β = 115.14° 高温下分解，溶于碱溶液
WO_2	是氢还原高纯氧化钨的中间化合物，在 900℃、水蒸气分压 0.5×10^5 Pa（0.5 bar）时得到纯净态 密度：10.82～11.05 g·cm^{-3}，褐色至紫褐色 $-\Delta H^\circ_{298}$ = 571～595 kJ·mol^{-1}，电阻率：2.9×10^{-3} Ω·cm 晶体结构：单斜 $P2_1/cMoO_2$ 型，a = 0.555 0～0.562 nm，b = 0.489～0.496 nm，c = 0.557 1～0.573 nm，β = 118.93°～122.1° 溶于热浓无机酸和沸腾浓碱
W_3O 和 W_3W	电解 WO_3 和碱金属磷酸盐的熔融混合物得到 密度：19.0～19.1 g·cm^{-3}，灰色或黑色 530～800℃：β－W→α－W，电阻率：200 μΩ·cm 晶体结构：立方 A15β－W 型 Pm3n－O^3_h，a = 0.505 12 nm

表 8.1-17　钨与硫形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WS_2	800～900℃纯氮中 W 与 S 直接合成（β－WS_2） 1 400℃：$2WO_3+4S \rightarrow 2WS_2+3O_2$（α－$WS_2$） 密度：7.73 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：1 250℃，黑色 晶体结构：β－WS_2，六方 C_7MoS_2（h）型，a＝0.314 5～0.316 5 nm，c＝1.225～1.235 nm α－WS_2，斜方 MoS_2（r）型，a＝0.316 2 nm，c＝1.850 nm 不溶于水、稀硝酸和硫酸，在 HF－王水混合液、熔融碱和碱金属碳酸盐中分解
WS_3	$WS_4^{2-}+2H^+ \longrightarrow WS_3+H_2S$ 褐红色，非晶态粉末 轻微溶解于冷水，在碱金属碳酸盐或氢氧化物中分解

表 8.1-18　钨与硒形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WSe_2	高温下惰性气氛中 W 与 Se 直接合成 密度：9.22～9.32 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：800℃，黑色 晶体结构：六方 C_7MoSe_2 型，a＝0.328 nm，c＝1.295 nm α－WS_2，斜方 MoS_2（r）型，a＝0.316 2 nm，c＝1.850 nm 700～800℃的真空中几乎不分解，但在高温快速分解
WSe_3	$WSe_4^{2-}+2H^+ \longrightarrow WSe_3+H_2Se$ 黑色，非晶态粉末 溶于浓 HCl，220℃分解成 WSe_2

表 8.1-19　钨与碲形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WTe_2	750℃真空中 W 与 Te 直接合成 密度：9.49 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：972℃，黄色 不溶于水、氨、HCl 和 H_2SO_4，在 HNO_3 中分解，650～700℃与氧发生反应

11）钨与氟　钨与氟形成化合物的条件及性质列于表 8.1-20。

表 8.1-20　钨与氟形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WF_6	350～400℃，直接合成：$W+3F_2 \longrightarrow WF_6$ $WCl_6+6HF \longrightarrow WF_6+6HCl$ 或 $WCl_6+2AsF_3 \longrightarrow WF_6+2AsCl_3$ 或 $WCl_6+3SbF_5 \longrightarrow WF_6+3SbF_3Cl_2$ ≤2.0℃，白色固体 晶体结构：0℃，立方，a＝0.628 nm，－30℃，斜方，a＝0.268 nm，b＝1.881 nm，c＝0.509 nm 2.0℃～19.9℃，白黄色液体，密度：3.44 $g \cdot cm^{-3}$（15℃） ≥17.5℃，无色气体，密度：相对于氢气为 149，相对于空气为 12.9，是已知的最重气体 在潮湿的环境中不稳定：$WF_6+4H_2O \longrightarrow H_2WO_4+6HF$
WF_5	在钨箔上还原 WF_6 得到 四数结构[$(WF_5)_4$]，黄色
WF_4	在无水液态 H_2F_2 中用 PF_3 还原 WF_6 得到 无挥发性，吸湿性的红褐色固体，晶体结构：斜方

续表 8.1-20

化合物	形成条件及性质
WOF_4	$WOCl_4+4HF \longrightarrow WOF_4+4HCl$ 或 $2PbF_2+WO_3 \longrightarrow WOF_4+2PbO$（700℃） 是一种白色晶体，熔点：110～119℃，沸点：187.5～190℃ 易吸湿（分解成 H_2WO_4 和 HF），溶于 $CHCl_3$，轻微溶于 CS_2
WO_2F_2	WOF_4 水解得到，白色固体
WOF_2	$WO_2+2HF \longrightarrow WOF_2+H_2O$，惰性灰色固体物质

12）钨与氯　钨与氯形成化合物的条件及性质列于表 8.1-21。

表 8.1-21　钨与氯形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WCl_6	600℃将钨直接氯化，冷却至 168～170℃，由于 α2→α1 的转变，形成紫色膨化的固体 密度：3.62 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：275℃，沸点：346.7℃，蓝黑色 晶体结构：六方，a＝0.610 0 nm，c＝1.670 nm 易溶于 CS_2、酒精、CCl_3、CCl_4、醚、苯、丙酮和氨，60℃以上与水开始分解
WCl_5	280℃用红磷或 400℃用氢还原 WCl_6 得到 或 $2WCl_6+C_2Cl_4 \longrightarrow 2WCl_5+C_2Cl_6$ 可溶性晶体，密度：3.875 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：243～248℃，沸点：276℃，黑色或暗绿色 吸湿，在水中分解出 $WO_{2.9}$，轻微溶于 CS_2
WCl_4	密闭管中 WCl_6 与 W $(CO)_4$ 反应，或 WCl_6 用 Al 或 H_2 还原得到 无挥发性，可溶性晶体，反磁性 密度：4.624 $g \cdot cm^{-3}$，黑色，晶体结构：斜方，a＝0.807 nm，b＝0.889 nm，c＝0.685 nm 吸湿、水解，加热时升华和分解
WCl_3	氯与$(W_6Cl_8)Cl_4$ 反应得到，红色
WCl_2	在熔融 $NaAlCl_4$ 中用 Al 还原 WCl_6 得到 是一种无挥发性、不溶解的非晶粉末，密度：5.436 $g \cdot cm^{-3}$，灰色或黄色
$WOCl_4$	$WO_3+2WCl_6 \longrightarrow 3WOCl_4$ 红色晶体，密度：11.92 $g \cdot cm^{-3}$，熔点：209～211℃，沸点：327℃ 溶于 CS_2、苯，与水反应形成钨酸
WO_2Cl_2	WO_2 与 CCl_4 反应或 WO_3 在 900℃氯化 黄白色晶体，熔点：266℃ 溶于冷水和碱溶液，在热水中分解，不溶于一般的有机溶剂
$WOCl_3$	$3WCl_5+Sb_2O_3 \longrightarrow 3WOCl_3+2SbCl_3$（100～170℃） 绿色晶体
$WOCl_2$	$W+WO_3+WCl_6 \longrightarrow 3WOCl_2$ 具有铜光泽的针状晶体，密度：5.92 $g \cdot cm^{-3}$ 晶体结构：单斜，a＝1.287 nm，b＝0.376 nm，c＝0.646 nm，β＝104.2° 在空气中加热形成 WO_2Cl_2，最终形成 WO_3，在室温下不与酸反应，但溶于热 HNO_3、过氧化氢

13）钨与溴　钨与溴形成化合物的条件及性质列于表 8.1-22。

14）钨与碘　钨与碘形成化合物的条件及性质列于表 8.1-23。

表 8.1-22 钨与溴形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WBr_6	BBr_3 与 WCl_6 间的复分解反应得到 蓝黑色晶体，熔点：232℃ 加热时分解，易水解，在氨中分解
WBr_5	450～500℃，溴蒸气与钨粉反应得到或 HBr 还原 WCl_6 褐黑色或紫褐色针状晶体，熔点：276℃，沸点：333℃ 对湿气极度敏感，在空气中不稳定，溶解于醚、CCl_4、$CHCl_3$、$CHBr_3$ 和苯
WBr_4	Al 或 W 还原 WBr_5 或 WBr_5 在真空中 180℃分解得到 黑色，晶体结构：斜方，a = 0.849 nm，b = 0.929 nm，c = 0.725 nm 400℃分解，有与 WCl_4 相同的结构
WBr_3	WBr_2 浸入 50℃的液溴中得到 黑色粉末 溶于水
WBr_2	在 $ZnCl_2$ 存在时，400℃氢还原 WBr_5 得到黑色固体 400℃分解
$WOBr_3$	真空中 100℃、1 h 和 150℃、24 h 加热 WBr_5 和 Sb_2O_3 混合物：$3WBr_5 + Sb_2O_3 \longrightarrow 3WOBr_3 + 2SbBr_3$ 褐色纤维结构 250℃分解：$3WOBr_3 \longrightarrow WOBr_4 + WO_2Br_2 + WBr_3$
$WOBr_4$	$2W + WO_3 + 6Br_2 \longrightarrow 3WOBr_4$ 黑色可溶性针状物质，熔点：277℃，沸点：327℃ 非常吸湿，在空气中快速分解，多晶结构，类似 $WOCl_4$
WO_2Br_2	>300℃，氧和溴的混合气体与钨反应得到 红色或褐色 挥发性低于 $WOCl_4$，加热时分解：$2WO_2Br_2 \longrightarrow WO_3 + WOBr_4$，多晶结构，类似 WO_2Cl_2

表 8.1-23 钨与碘形成化合物的条件及性质

化合物	形成条件及性质
WI_4	WCl_6 与 HI 气体在 100℃反应得到 黑色晶体粉末，密度：5.2 g·cm^{-3} 在空气中分解成 WI_2 和 I_2，溶于水但不水解，不溶于醚和 $CHCl_3$，缓慢溶于冷酒精，18℃氯取代碘，100℃溴取代碘
WI_3	120℃，碘气体与 W（CO）$_6$ 在密闭管中反应得到 灰色针状晶体
WI_2	800℃，碘气通过钨粉或碘与 W（CO）$_6$ 在氮气中反应得到 褐色晶体物质
W_6I_{15}	在 350℃的真空中碘与 W_6I_{12} 反应生成 褐色 在空气中稳定，在 KOH 溶液和浓硫酸中分解
WOI_2	$2W + WO_3 + 3I_2 \longrightarrow 3WOI_2$（500～700℃） 黑色 轻微溶于水和有机溶液，完全溶于 NaOH 和 KOH 溶液
WO_2I_2	WO_2 直接与碘气反应生成 密度：6.39 g·cm^{-3}，熔点：6.40℃，沸点：200℃ 暗褐色，晶体结构：单斜，a = 1.709 5 nm，b = 0.389 9 nm，c = 0.749 2 nm，β = 102.66° 277℃分解成 WO_2I 和碘，也形成 WOI_3

1.2.3 正钨酸及其盐类

1）正钨酸 已知正钨酸有黄钨酸、胶态白钨酸和粉状白钨酸等形态。将盐酸加入热的 Na_2WO_4 溶液往往得黄钨酸，加入冷的 Na_2WO_4 溶液可得白色胶状钨酸。黄钨酸为组成一定的 WO_3 水合物，它有明显的脱水温度，胶状白钨酸则没有明显的脱水温度。

控制中和条件可成功地由钨酸钠溶液制得粉状白钨酸。粉状白钨酸与黄钨酸一样有一定的脱水温度，其化学活性远超过黄钨酸。白钨酸及黄钨酸在水中的溶解度对比见表 8.1-24。

H_2WO_4 在水溶液中的第一和第二电离常数分别为：$K_1 = 6.4 \times 10^{-3}$，$K_2 = 2.2 \times 10^{-4}$，黄钨酸晶体的 ΔH°_{298} = (1 130 ± 1.6) kJ/mol，S°_{298} = (144 ± 25) J/(mol·K)。

表 8.1-24 白钨酸与黄钨酸在水中的溶解度（以 WO_3 计）

g·L^{-1}

物质	20℃±0.2℃	40℃±0.2℃	60℃±0.2℃	80℃±0.2℃
白钨酸	1.50	2.52	4.69	7.23
黄钨酸	～0.02	～0.02	～0.03	～0.06

2）正钨酸盐

① 正钨酸盐的晶型及热力学性质 某些正钨酸盐的晶型及热力学性质见表 8.1-25。

② 正钨酸盐在水中的溶解度 含结晶水的钨酸钠在水中的溶解度列于表 8.1-26。

表 8.1-25 某些正钨酸盐的晶型及热力学性质

正钨酸盐	晶型	熔点 /℃	ΔH°_{298} /kJ·mol^{-1}	S°_{298} /J·mol^{-1}·K^{-1}	$c_p = a + bT + c/T^2$ 的系数			系数 a、b、c 适用的温度/K
					a	b	$c \times 10^{-5}$	
Na_2WO_4	立方	695	1 546.84 ± 1.25	161.0 ± 1.25	107.14	0.116		298～864
					209.1			864～969
K_2WO_4	单斜	928						
$CaWO_4$	四方	1 580	1 640.2 ± 3.35	126.3 ± 0.83	110.74	0.042		298～1 073
$MgWO_4$	单斜	1 358	1 533.9 ± 8.36	101.2 ± 0.83	114.96	0.042	－15.76	298～1 500
$FeWO_4$	斜方		1 187.27 ± 8.4	131.7 ± 1.67	109.15	0.053		
$MnWO_4$	斜方		1 304.8 ± 3.35	135.08 ± 12.5	108.7	0.051		298～1 073
$ZnWO_4$	单斜		1 273.8	130.1 ± 1.25	113.25	0.041		248～1 125

表 8.1-26 含结晶水的钨酸钠在水中的溶解度

温度/℃	-5	0	5	6	10	20	40	80	100	150	200	225	250	300	350	400
溶解度/%	30.6	35.4	41.0	41.8	41.9	42.2	43.8	47.4	49.2	44.3	45.4	46.4	48.3	51.9	59.1	63.6
分子式	$Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$			$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$						Na_2WO_4						

当水中同时溶有 NaF、Na_3PO_4 等钠盐时，Na_2WO_4 的溶解度会发生不同程度的降低。

钨酸钙在温度为 20℃、90℃时，在水中溶解度分别为 0.013 3 g/L 和 0.002 3 g/L。

钨酸铁 25℃时的溶度积为 9.1×10^{-12}。

钨酸锰 25℃时的溶度积为 3.8×10^{-8}。

1.2.4 钨的同多酸盐

将正钨酸盐溶液酸化时，正钨酸根离子会聚合成各种同多酸离子。各种同多酸离子的成分、形成过程及其与 pH 值的关系见图 8.1-1。仲钨酸根离子有三种类型，除图中表明的仲钨酸根 A 和仲钨酸根 Z 外，还有仲钨酸根 B（$W_7O_{24}^{6-}$）。在 SiO_2 的催化作用下，仲钨酸 A 溶液经加热则转化成仲钨酸根 B。仲钨酸根 B 的特点是其在 pH 高达 7.4～8.1 的条件下仍能稳定存在，而在此 pH 下，钼将以 MoO_4^{2-} 形态存在，利用这种差异可分离钨钼，例如用胍盐选择性地将仲钨酸 B 离子沉淀，而钼以 MoO_4^{2-} 形态保留在溶液中。

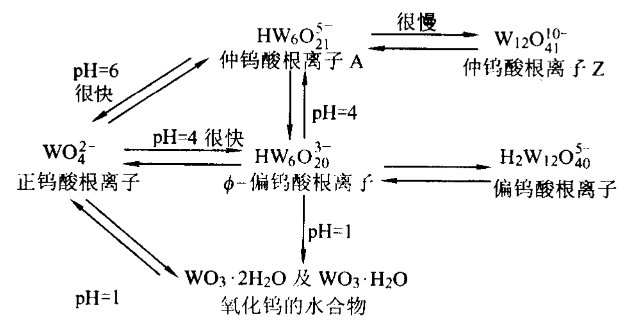


图 8.1-1 钨酸根离子聚合过程的示意图

钨酸根聚合过程除与 pH 有关外，还与浓度及其他离子的存在等因素有关，因而十分复杂。对稀溶液（$WO_3 <$ 0.001 mol/L）而言，即使在 pH = 2 时，溶液中钨仍以 HWO_4^- 或 H_2WO_4 形态存在，而不发生聚合反应。

1）仲钨酸及其盐类　仲钨酸不能以游离状态从溶液中析出，一般只能得到其盐类。主要仲钨酸盐的分子式、结构和制备方法见表 8.1-27。

表 8.1-27 主要仲钨酸盐的分子式、结构和制备方法

名称	分子式	结构	制备方法
仲钨酸钠	$5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$（约 68.8℃） $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 21H_2O$（68.8～100℃）	$5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$ 为三斜晶系	将 Na_2WO_4 溶液中和到 pH = 6～6.5，再浓缩结晶
仲钨酸钾	$5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$	三斜晶系	
仲钨酸铵（简称 APT）	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 16H_2O$（液氮温度） $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$（< 50℃） $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$（> 50℃）	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ 为斜方晶系 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 为单斜晶系	将 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液用 HCl 中和或蒸发或冷冻

除表 8.1-27 中所列的仲钨酸盐外，工业上所谓的"钨铵钠复盐"实质上是仲钨酸铵与仲钨酸钠的复盐，即将 Na_2WO_4 溶液中和到 pH = 6.5～6.8，再加入 NH_4Cl，则产生仲钨酸铵钠复盐沉淀，其反应为：

$$10Na_2WO_4 + 6NH_4Cl + 12HCl + 9H_2O \longrightarrow 3(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 10WO_3 \cdot 15H_2O + 18NaCl$$

仲钨酸铵钠复盐在水中的溶解度很小，在饱和的 NH_4Cl 溶液中溶解度仅为 0.3 g/L。将其用 20% 的 NH_4Cl 溶液处理，又能转化为仲钨酸铵：

$$6[3(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 10WO_3 \cdot 15H_2O] + 14NH_4Cl \longrightarrow 5[5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O] + 12NaCl + 2HCl + 34H_2O$$

在冶金中曾利用仲钨酸铵钠复盐的上述性质从 Na_2WO_4 溶液中制取纯仲钨酸铵。

仲钨酸盐的溶解度均较相应的正钨酸盐小，仲钨酸钠、仲钨酸铵在水中的溶解度分别见表 8.1-28、表 8.1-29。

表 8.1-28 仲钨酸钠在水中的溶解度

温度/℃	12.4	39.1	101.8
溶解度/%	5.52	17.94	70.6

表 8.1-29 仲钨酸铵在水中的溶解度

温度/℃	17	29	45	49	52	70
溶解度/%	1.064	2.014	3.467	4.341	3.280	7.971
结晶体成分	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ 针状 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 片状					

在 NH_4Cl 溶液中仲钨酸铵的溶解度随 NH_4Cl 浓度的增加而降低。

2）偏钨酸及其盐类　偏钨酸及其盐有两种类型，即伪偏钨酸及其盐［或 ϕ - 偏钨酸盐，阴离子（$H_3W_6O_{21}$）$^{3-}$］和（真）偏钨酸及其盐｛阴离子为［$H_2(W_3O_{10})_4$］$^{6-}$｝。前者除其钠盐外都难溶于水，后者（包括钙盐、铁盐等）在水中溶解度都很大。偏钨酸及其盐加 NaOH 长时间煮沸能转化成 Na_2WO_4。

偏钨酸盐中偏钨酸铵（简称 AMT）在工业上有较大意义，它的分子式可用 $(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$ 表示，一般将钨酸特别是白钨酸与 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液或仲钨酸铵溶液作用、将仲钨酸铵在 225～300℃下部分脱氨，或用萃取法、隔膜电解法都可得到偏钨酸铵。

AMT 的特点是在水中溶解度大，20℃时 100 g 水可溶 303.9 g。它广泛用作制造催化剂、核屏蔽材料、减蚀剂及其他化学材料。

1.2.5 钨的杂多酸及其盐

将钨酸盐溶液与能够提供络阴离子的中心原子（杂原子）的盐溶液混合，通过酸化，便可形成钨的杂多酸。例如：

$$SiO_4^{4-} + 12WO_4^{2-} + 28H^+ = H_4[SiW_{12}O_{40}] + 12H_2O$$

杂多酸成分十分复杂，能与钨形成杂多酸中心原子的元素就有 P、As、Si、Be、B、Al、Ce、C、Ge、Ti、Zr、N、V、Nb、Ta、Mo、Cu、Fe、Co、Ni 等 30 多种，而杂多酸根中心原子与钨原子比又有 1∶12、1∶10、1∶11、2∶18、2∶17 等多种，其中 1∶12 的杂多酸（或盐）最常见，如 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$、$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$、$[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$ 等。

钨的杂多化合物都具有下列典型性质：分子量大，通常大于 3 000；在水和一些溶剂中溶解度大；形成的溶液密度

大、黏稠；在水溶液中有强氧化性。杂多酸具强酸性，在强碱性溶液中加热能转化成 Na_2WO_4。

1.2.6 过钨酸

在 Na_2WO_4 溶液中加 H_2O_2，则能生成过钨酸：

$$4Na_2WO_4 + 2H_2O_2 + 8HCl \longrightarrow H_4W_4O_{12}(O_2)_2 + 8NaCl + 4H_2O$$

过钨酸不稳定，在酸性介质中有还原剂（如 SO_2）存在，则析出钨酸：

$$H_4W_4O_{12}(O_2)_2 + 2SO_2 + xH_2O \longrightarrow 4WO_3 \cdot xH_2O + 2H_2SO_4$$

这一原理被用以直接从 Na_2WO_4 溶解中析出钨酸，即所谓络合均相沉淀法。络合均相法能在室温和较低的酸度（约2 mol/L）下进行。且能保证有一定的粒度，同时由于过钼酸较过钨酸稳定，因而控制适当条件能初步分离溶液中的钨钼。

2 钼及其化合物的性质

2.1 金属钼的性质

2.1.1 钼的物理性质

金属钼的主要物理性质见表8.1-30、表8.1-31和表8.1-32。

表8.1-30 钼的主要物理性质

原子序数	74
稳定同位素及其所占百分数	92(14.84)；94(9.25)；95(15.92)；96(16.67)；97(9.55)；98(24.14)；100(9.63)
相对原子质量	95.94
晶体结构及 晶格常数/nm	体心立方 0.314 737
密度/$g \cdot cm^{-3}$	10.2
熔点/℃	2 620
沸点/℃	4 650
德拜温度/K	450
蒸气压/kPa 与温度的关系式 2 000 K 2 800 K	$\lg p = \frac{-34\ 700}{T} - 0.236\lg T - 0.145 \times 10^{-3}\lg T + 10.80(0 \sim 2\ 893)$ 2.40×10^{-8} 1.54×10^{-3}
熔化热/$kJ \cdot mol^{-1}$	27.6
升华热(25℃)/$kJ \cdot mol^{-1}$	664.5
蒸发热(沸点时)/$kJ \cdot mol^{-1}$	589.66 ± 20.9
比电阻(25℃)/$\Omega \cdot m$	5.2×10^{-8}
比热容/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$与温度的关系式 298 K 1 000 K 2 000 K	$22.92 + 5.44 \times 10^{-3}T(298 \sim 1\ 800\ K)$ 24.54 28.36 33.80
热导率(300 K)/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	138
线胀系数(298 ~ 973 K)/K^{-1}	$(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$
电子逸出功/eV	4.37
热中子俘获面/m^2	2.7×10^{-28}
辐射能/$W \cdot m^{-2}$ 730℃ 1 330℃ 1 730℃ 2 330℃	 5 500.0 6 300.0 192 000.0 700 000.0
弹性模量(丝材)/MPa	$(28.5 \sim 30.0) \times 10^4$
磁化率(99.95Mo，25℃)	0.93×10^{-6}
霍尔常数/$m^3 \cdot (AS)^{-1}$	1.8×10^{-10}
间隙杂质近似溶解度(20℃)/10^{-6}	0.1 ~ 1
再结晶开始温度(1 h退火)/℃	800

表8.1-31 液体钼的蒸气压

温度/K	3 000	3 300	3 750	4 300	4 580	4 810	4 923
蒸气压/MPa	0.000 1	0.001	0.01	0.1	0.25	0.50	1.0

表8.1-32 钼的蒸气压和蒸发速度

温度/K	蒸发速度/$kg \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$	蒸气压/Pa
2 151	4.142×10^{-7}	4.48×10^{-4}
2 185	6.971×10^{-7}	7.60×10^{-4}
2 231	13.47×10^{-7}	15.2×10^{-4}
2 240	16.28×10^{-7}	18.0×10^{-4}
2 260	19.06×10^{-7}	21.0×10^{-4}
2 300	33.11×10^{-7}	38.1×10^{-4}
2 397	128.3×10^{-7}	146.5×10^{-4}
2 438	195.0×10^{-7}	224.7×10^{-4}
2 462	254.0×10^{-7}	297×10^{-4}
	真空压力均为 6.67×10^{-3} Pa	

2.1.2 钼的化学性质

1）钼与非金属的反应　表8.1-33列出了钼与某些非金属元素的反应。

表8.1-33 钼与某些非金属元素的反应

元素	反应条件及产物
氧	在空气中400℃以下几乎不反应，500 ~ 600℃迅速氧化，平均氧化速度（$mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$）为：400℃，$1.7 \times 10^{-4}$；500℃，$27 \times 10^{-4}$；600℃，$600 \times 10^{-4}$。在600 ~ 700℃氧化成 MoO_3 挥发，速度受 MoO_3 的挥发速度控制
氮	1 200℃以上时，氮迅速溶于钼，溶解度与温度及氮分压的关系为 $\lg c_N = 0.5\lg p_{N2} - 0.08 - \frac{4\ 940}{T}$（2 000 K ~ 熔点），式中，$c$ 为溶解度，%（摩尔分数）；T 为温度，K；p 为分压，kPa
氢	不与钼反应，能微量溶于钼，溶解度（摩尔分数）与氢分压（kPa）及温度的关系 $H_2/Mo = K\sqrt{p_{H_2}}$ 在300℃及500℃时，K 分别为 3×10^{-7} 和 1×10^{-6} $(kPa)^{-1/2}$

续表 8.1-33

元素	反应条件及产物
氟	在室温下迅速反应，60℃生成 MoF_6，当有 O_2 存在时生成 Mo_2OF_2 或 $MoOF_4$
氯	在230℃以下对干燥氯有很强的耐腐性，250℃开始反应，易被湿氯腐蚀
溴	在450℃以下对干燥的溴有很强的耐腐性，湿溴在空气中与钼发生作用
碘	在500～800℃开始与钼反应
硫	干燥硫蒸气在赤热下开始与钼反应
碳	石墨在1 200℃左右与钼作用生成MoC

2）钼与金属的反应　表8.1-34列出了钼与某些金属元素的反应。

表 8.1-34　钼与某些金属元素的作用

元素	反应条件及产物
Bi	在液体铋中1 430℃下2 h钼无明显腐蚀
Li	在液体锂中1 200～1 600℃时钼的表观溶解度为（9±5）$\times 10^{-6}$
Na	在液体钠中900～1 200℃钼有良好耐腐性，1 500℃浸100 h后发现晶界腐蚀，在含0.5% O_2 的钠中700℃钼开始腐蚀
K	在液体钾中1 205℃下钼有耐腐性，在含 $15\times 10^{-6}O_2$ 的液体钾中在767℃和1 043℃时钼的溶解度分别为 6×10^{-6} 和 13×10^{-6}，含 $5\times 10^{-3}O_2$ 的液钾中650℃时溶解度为0.02%
Rb	在液态铷中1 040℃浸500 h未发现钼被腐蚀
Be	1 000℃反应生成 $MoBe_2$，Mo－Be二元系中存在 $MoBe_2$，$MoBe_{12}$ 等化合物
Pb	在1 098℃下钼有良好的耐腐性
Hg	在600℃下钼有良好的耐腐性

3）钼在各种溶液中的行为　表8.1-35列出了钼在各种溶液中的行为。

表 8.1-35　钼在各种溶液中的行为

名称	反应情况
盐酸	常温下稳定，5%HCl在70℃和沸腾下对钼腐蚀速度分别为每年 1.1×10^{-6} m和 3.6×10^{-6} m
硫酸	常温下稳定，20% H_2SO_4 在70℃和205℃下对钼腐蚀速度分别为每年 0.82×10^{-6} m和 3.7×10^{-6} m
氢氟酸	常温下稳定，25%HF在100℃时对钼腐蚀速度为每年 20×10^{-6} m
硝酸	在 $H_2F_2+HNO_3$ 中钼迅速溶解，在硝酸及王水中常温下钼缓慢溶解，$HNO_3:H_2SO_4:H_2O=5:5:2$（体积）的混合酸迅速与钼反应
碱溶液	在常温及高温下钼稳定，但有氧化剂存在时，迅速氧化成钼酸盐

2.1.3　钼的力学性质

钼的部分力学性质见表8.1-36。

表 8.1-36　钼的部分力学性质

性质		数值
弹性模量/GPa	丝材	285～300
	粉冶	316
刚性模量/GPa		120
泊松比		0.324
维氏硬度 HV	变形态（<1.0 mm板）	2 453～3 139
	变形态（>1.0 mm板）	2 207～2 453
	再结晶（细晶粒）	1 766～1 962
抗拉强度/MPa	变形态（<1.0 mm板）	589～1 079
	变形态（>1.0 mm板）	706～2 433
	再结晶（细晶粒）	589～883
塑－脆转变温度/℃	大变形，90%以上	－40～＋40

2.2　钼化合物的性质

2.2.1　钼与金属

钼与金属元素Be、Zn、Al、Ga、Zr、Hf、Ge、Mn、Tc、Re、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Os、Ir、Pt等形成金属间化合物，其性质列于表8.1-37。

表 8.1-37　钼的金属间化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
Be	Mo_3Be	—	>1 000	立方	—	—	—
	$MoBe_2$	—	～1 840	六角 $MgZn_2$ 型	0.443 3	0.734 1	—
	$MoBe_{12}$	—	～1 700	体心四方	0.728 6	0.724 2	—
				$ThMn_{12}$ 型			
	$MoBe_{20}$	—	>1 000	面心立方	—	—	—
	$MoBe_{28}$	—	>1 000	面心立方	—	—	—
Zn	$MoZn_{\sim 2}$	—	—	直菱形	0.651 0	0.920 5	$b=1.063\ 3$
	$MoZn_6$	—	～550	面心立方	0.772		
Al	Mo_3Al	73～78	～2 150	立方 β－W 型	0.495	—	—
	MoAl（ξ_2）	—	1 470～1 750	体心立方	0.308 9～0.309 8		
	$Mo_{37}Al_{63}$（ξ_1）	很窄	1 490～1 570	—	—	—	—
	Mo_3Al_8	窄	～1 570	单斜	0.920 8	1.006 5	$b=0.637\ 8$
	$MoAl_4$	—	—	—	—	—	$\beta=100.47°$
	$MoAl_5$						

续表 8.1-37

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	*b*	其他
	$MoAl_6$						
	$MoAl_{12}$						
Ga	Mo_3Ga	—	—	立方 β-W 型	0.494 3	—	—
Zr	Mo_2Zr	65~70	~1 900	立方 $MgCu_2$ 型	0.753	—	—
Hf	Mo_2Hf（ε）	32.6~36.5	~900 和 ~1 800~1 960	六角 $MgZn_2$ 型	—	—	—
	Mo_2Hf（η）	32.6~36.5	900~1 800	面心立方 $MgCu_2$ 型	0.755 5	—	—
Ge	Mo_3Ge	很窄	~1 750	立方 β-W 型	0.493 2	—	—
	Mo_5Ge_3	很窄	~1 730	四方 W_5Si_3 型	0.983 7	0.497 3	—
	Mo_2Ge_3	很窄	~1 520	—	—	—	—
	$MoGe_2$	很窄	~1 100	—	—	—	—
Mn	$MoMn_2$（σ）	36 附近	>1 115	四方	0.910	0.474	—
Tc	MoTc（δ）	45 附近	—	立方 β-W 型	0.494 3	—	—
	$MoTc_{\sim 2}$（σ）	26~35	—	四方	—	—	—
Re	Mo_3Re	—	—	立方 Cr_3O（β-W）型	0.501 8	—	22.3%Re （摩尔分数）
	Mo_2Re_3（σ）	32.5~47.5	1 150~2 570	四方	0.954	0.495	—
	$MoRe_4$（χ）	17~22.3	~1 850	立方 α-Mn 型	0.955	—	—
Fe	MoFe（σ）	42~50（1 480℃）	1 180~1 540	四方	—	—	—
	Mo_2Fe_3（ε）	39~40	~1 480	斜方六面体 W_6Fe_7 型	0.900 1	—	α=30.62°
	R	37~37.5	1 245~1 490	斜方六面体	0.901 6	—	α=74.46°
	$MoFe_2$（λ）	—	~950	六面体 $MgZn_2$ 型	0.474 5	0.773 4	
Co	Mo_3Co_2（σ）	62~63	1 250~1 620	四方	0.927 8	0.487 0	—
	Mo_6Co_7	45~50	~1 510	斜方六面体	0.467 5	2.565	—
	$MoCo_3$（K）	24 附近	~1 020	密排六方 $MgCd_3$ 型	0.513	0.411 9	—
	Mo_3Co_4（θ）	18 附近	1 020~1 200	密排六方	0.259 73	0.162 50	—
Ni	MoNi（δ）	52~54	~1 362	四方	0.910 7	0.885 2	—
	$MoNi_3$（γ）	24~26	~910	正菱形	0.506 4	0.444 9	*B*=0.422 3
	$MoNi_4$（β）	19~19.5	~875	四方	0.568 3	0.359 2	—
Ru	Mo_5Ru_3（σ）	62~64	~1 920	四方	0.955 75	0.493 46	—
U	MoU_2（σ）	—	~595	体心四方	0.324 7	0.985 4	—
Rh	MoRh	狭窄	~1 200	直菱形 MgCd 型	0.274 5	0.441 3	*b*=0.478 5
	$MoRh_3$（ε）	18~55	~2 075	密排六方 $MgCd_3$ 型	0.545 6	0.435 0	—
Pd	MoPd（ε）	48 附近	1 425~1 755	密排六方 $MgCd_3$ 型	—	—	—
Os	Mo_3Os（β）	74.5~76	~2 210	立方 β-W 型	0.496 93	—	25%Cr （摩尔分数）
	Mo_2Os（σ）	61~70（1 000℃）	~2 430	四方 σ-FeCr 型	0.961 3~0.963 2	0.493 4~0.495 0	
Ir	Mo_3Ir（β）	75~78	~2 110	立方 β-W 型	0.496 8~0.497 9	—	—
	Mo_5Ir_3（σ）	71 附近	1 975~2 095	四方 σ-FeCr 型	0.964	0.496	—
	（ε）	23~56（1 400℃）	~2 300	密排六方	—	—	—
	MoIr（ε）	48~52	~1 610	正菱形 MgCd 型	0.275 2	0.442 9	*b*=0.480 4
	$MoIr_3$	34~42（1 420℃）	1 600~2 270	密排六方 $MgCd_3$ 型	0.548 7	0.438 5	—
Pt	Mo_6Pt（β）	80~83	1 300~1 800	立方 β-W 型	—	—	—
	Mo_3Pt_2（ε）	48~62	1 500~2 180	密排六方	0.278 6~0.280 8	0.448 6~0.500 0	—
	Mo_3Pt_2（ε'）	5[illegible]~65（800℃）	~1 600	六面体 Mg_3Cd 型	0.561 5	0.448 9	—
	MoPt（δ）	47~55（800℃）	~1 300	正菱形 MgCd 型	0.548 4	0.448 0	*b*=0.490 3
	$MoPt_2$（η）	32~38（800℃）	~1 800	正菱形	0.275 8	0.394	*b*=0.827

2.2.2 钼与非金属

钼与非金属元素B、C、Si、P、As、O、S、Se、Te和卤族元素形成化合物。

1）钼与硼　钼与硼形成的化合物性质列于表8.1-38。

2）钼与碳　钼与碳形成的化合物性质列于表8.1-39。

3）钼与硅　钼与硅形成的化合物性质列于表8.1-40。

表8.1-38　钼与硼形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
B	Mo_2B	很窄	~2 270	六方 $CuAl_2$ 型	0.554 7	0.474 0	—
	MoB（α）	窄	1 900~2 000	六方	0.310 3	1.695	—
	MoB（β）	窄	2 000~2 250	直角 CrB 型	0.315 1	0.308 2	b=0.847
	MoB_2	窄	1 500~2 350	六角型 AlB_2	0.303 7	0.305 8	—
	Mo_2B_5	27~31	约2 200	菱	0.300 9	2.092	—
	$MoB_{\sim12}$	窄	约2 100	六方	0.300 4	0.314 7	—

表8.1-39　钼与碳形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
C	Mo_2C（α）	67.4~68.0（1 000℃）	约1 430	直菱形	0.473 3	0.520 2	b=0.604 2
	Mo_2C（β）	65.9~69.0（1 700℃）	1 190~2 522	密排六方	—	—	—
	MoC_{1-x}（η）	60.3~62.8（2 500℃）	1 655~2 550	立方	0.301 0	1.464	—
	MoC_{1-x}（α）	60.3~57.3（2 500℃）	1 960~2 600	立方	0.426 6~0.427 4	—	—

表8.1-40　钼与硅形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
Si	Mo_3Si	很窄	约2 025	立方 β-W 型	0.488 9	—	—
	Mo_5Si_3	59.6~63	2 180	四方型 W_5Si_3	0.964 8	0.491 0	—
	$MoSi_2$（α）	很窄	到1 850~1 900	四方	0.320 2	0.784 3	
	$MoSi_2$（β）	很窄	从1 850~1 900到2 020	六方型 $CrSi_2$	0.464 2	0.652 9	

4）钼与磷　钼与磷形成的化合物性质列于表8.1-41。

5）钼与砷　钼与砷形成的化合物性质列于表8.1-42。

表8.1-41　钼与磷形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
P	Mo_3P	—	—	Fe_3O 型体心四方	0.972 9	0.492 3	—
	MoP	—	约1 700	六方 WC 型	0.323 0	0.320 7	—

表8.1-42　钼与砷形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
As	Mo_5As_4	—	—	四角 Ti_5Te_4 型	0.960 05	0.327 81	—
	Mo_2As_3	—	—	单斜 Mo_2As_2 型	1.333 1	0.964 3	b=0.323 49 β=124.7°
	$MoAs_2$	—	—	单斜 $NbAs_2$ 型	0.907 1	0.771 9	b=0.329 94 β=119.37°

6）钼与硫 钼与硫形成的化合物性质列于表8.1-43。

表8.1-43 钼与硫形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
S	Mo_2S_3	—	—	单斜系	0.863 3	0.690 2	$b=0.320\ 8$ $\beta=102.43°$
	MoS_2	—	约2 370	菱形	—	—	—

MoS_2 在高温下不稳定，在高于400℃的空气中易氧化成 MoO_3，隔绝空气、高于1 000℃、有CaO存在时则能分别按下反应得到金属钼：

$$0.5MoS_{2(s)}+CaO_{(s)}+H_2 \longrightarrow 0.5Mo_{(s)}+CaS_{(s)}+H_2O_{(g)}$$

1 200 K时，平衡常数 $K=1.4$，热效应 $\Delta H°=39.5$ kJ，有 H_2 存在时：

$$0.5MoS_{2(s)}+H_2 \longrightarrow 0.5Mo_{(s)}+H_2S$$

1 200 K时，平衡常数 $K=2.76\times10^{-3}$，热效应 $\Delta H°=105.3$ kJ，

$$MoS_2 \longleftrightarrow Mo+S_2$$

在2 673 K时，S_2 的平衡分压达100 kPa。

7）钼与硒 钼与硒形成的化合物性质列于表8.1-44。

表8.1-44 钼与硒形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
Se	$MoSe_2$	—	—	六面	0.329	1.20	—

8）钼与碲 钼与碲形成的化合物性质列于表8.1-45。

表8.1-45 钼与碲形成的化合物性质

元素	化合物	均相区范围 x_{Mo}/%	稳定的温度范围/℃	晶体结构	晶格常数/nm		
					a	b	其他
Te	$MoTe_2$	—	约1 200	六面	0.351 82	1.397 36	—

9）钼与氧 钼与氧形成的化合物性质列于表8.1-46。

表8.1-46 钼与氧形成的化合物性质

氧化物	性 状	结构	熔点/℃	沸点/℃	密度/$g\cdot cm^{-3}$
MoO_3	略带线绿色白色粉末	斜方	795	1 155	4.69
Mo_9O_{26}	蓝色至黑色		780℃分解为 Mo_4O_{11} 加液相		
Mo_4O_{11}	蓝色至紫色		818℃分解为 MoO_2 加液相		
MoO_2	深棕至紫色	单斜		1 000℃和1 200℃在 N_2 中挥发速度约为 MoO_3 的1/10	6.44

氧化物	$\Delta H°_{298}$/$kJ\cdot mol^{-1}$	$S°_{298}$/$J\cdot mol^{-1}$	$\Delta G°$与温度（K）的关系
MoO_3	744.8±0.8	77.7±0.6	$-749\ 400-19.2T\lg T+319.1T$（298～1 300 K）
MoO_2	587.3±1.6	49.95±1.2	$-587\ 500-19.2T\lg T+237.5T$（298～1 300 K）

MoO_3 在300～700℃下用氢还原将依次经上述各种低价氧化物变为金属钼，MoO_3 亦能被铝、钙等活性金属还原成金属钼。

MoO_3 易挥发，其蒸气压与温度的关系为

$\lg p=-124\ 80/T-4.02\lg T+23.72$ kPa（795～1 155℃）

$\lg p=-152\ 30/T-4.02\lg T+26.28$ kPa（298～795℃）

MoO_3 主要为酸性氧化物，但其酸性比 WO_3 弱，具有某些两性的性质，故能与碱及某些强酸反应。

与碱作用：$2MeOH+MoO_3 \longrightarrow Me_2MoO_4+H_2O$（Me代表K、Na、$NH_4$）。

与酸作用：$MoO_3+H_2SO_4 \longrightarrow MoO_2SO_4+H_2O$

$MoO_3+2HCl \longrightarrow MoO_2Cl_2+H_2O$

$MoO_3+HNO_3 \longrightarrow MoO_2(NO_3)^++OH^-$

10）钼与卤族 钼与卤族元素形成的主要化合物性质列于表8.1-47。

2.2.3 正钼酸及其盐类

1）正钼酸 MoO_3 与 H_2O 形成正钼酸 H_2MoO_4（$MoO_3\cdot H_2O$），亦存在 $MoO_3\cdot 2H_2O$ 和 $MoO_3\cdot\frac{1}{2}H_2O$。$MoO_3\cdot 2H_2O$ 在33℃以下稳定，高于33℃分解为 $MoO_3\cdot H_2O$，在120℃时进一步分解为 MoO_3。

钼酸具有两性，以酸性为主，和 MoO_3 一样既可溶于酸，亦可溶于碱。

钼酸在水中的溶解度见表8.1-48。

钼酸在盐酸中的溶解度与溶液pH值关系见表8.1-49。

2）正钼酸盐 某些正钼酸盐的性质见表8.1-50。

表 8.1-47 钼与卤族元素形成的主要化合物性质

化合物	外观	熔点/℃	沸点（或升华温度）/℃	$-\Delta H^\circ_{298}$ /kJ·mol⁻¹	S°_{298} /J·mol⁻¹·K⁻¹	其他
$MoCl_5$	黑紫色	194	264	526.9	238.4	易分解成 $MoCl_4$
$MoCl_4$	棕色	317	410	476.7	223.7	高于130℃歧化成 $MoCl_3+MoCl_5$
$MoCl_3$	红褐色	1 027		393.1		高于530℃歧化成 $MoCl_2+MoCl_4$
$MoCl_2$	黄色			288.6		高于730℃歧化成 $Mo+MoCl_4$
MoO_2Cl_2	黄白色	170	156℃升华	632.7	337.5	
$MoOCl_4$	绿色	104	180	641.3		
MoF_6	白色粉状	7.5	35	1 557	350.3	易还原，易水解
MoF_5	黄	70	209.9			四面体结晶，165℃左右分解为 MoF_4+MoF_6
MoF_3						真空下低于600℃稳定

表 8.1-48 钼酸在水中的溶解度（以 MoO_3 计）

温度/℃	18	30	36.8	45	52	60	70	80
溶解度/g·L⁻¹	0.106	0.257	0.328	0.365	0.417	0.421	0.466	0.518
分子式	$MoO_3\cdot 2H_2O$		$MoO_3\cdot H_2O$					

表 8.1-49 钼酸在盐酸中的溶解度/（以 MoO_3 计）

pH值	0.265	0.67	1.1	1.72	2.46	3.09	4.73	6.4
溶解度/g·L⁻¹	4.42	1.68	0.412	0.312	0.66	1.416	1.712	1.64

表 8.1-50 某些正钼酸盐的性质

名称	性质
正钼酸钠 Na_2MoO_4	熔点698℃（转变点485，593，642℃），密度3.28 g·cm⁻³，溶解度与温度关系为 温度/℃ 0 4 9 10 15.5 32 51.5 100 溶解度/% 30.63 33.85 38.16 39.28 39.27 39.82 41.27 45.57 分子式 $Na_2MoO_4\cdot 10H_2O$ $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$
正钼酸铵 $(NH_4)_2MoO_4$	单斜晶系，棱柱状，密度2.27 g·cm⁻³，在空气中放出 NH_3 生成多钼酸铵
正钼酸钙 $CaMoO_4$	熔点1 520℃，密度4.28 g·cm⁻³，在20℃和100℃在1 kg水中溶解度分别为0.022 g、0.085 g、298 K时 $\Delta H^\circ=-1\,544.6\pm2.6$ kJ·mol⁻¹，$\Delta G^\circ=-1\,438.7\pm2.6$ kJ·mol⁻¹
正钼酸铜 $CuMoO_4$	在850℃熔化并分解，将铜盐加入 Na_2MoO_4 溶液可沉淀出 $CuO\cdot 3CuMoO_4\cdot 5H_2O$ 或 $2CuMoO_4\cdot Cu(OH)_2$
正钼酸铅 $PbMoO_4$	熔点940℃，密度6.92 g·cm⁻³，白色，微溶于水

2.2.4 钼酸根离子在水溶液中的形态

钼酸根离子在水溶液中的形态较复杂，随其浓度、溶液的pH值以及其他阴离子浓度而异，一般在钼浓度小于 10^{-3} mol/L时，在碱性或酸性介质中均为 MoO_4^{2-} 或 $HMoO^-$。

当浓度大于 10^{-3} mol/L，pH > 8时，主要以 MoO_4^{2-} 形态存在，当pH进一步降低，则随pH的不同依次聚合成各种同多酸根离子，如 $Mo_2O_7^{2-}$、$Mo_7O_{24}^{6-}$、$Mo_8O_{26}^{4-}$ 等，但与钨的同多酸离子不同处主要在于：

钼酸根离子聚合成相似钨同多酸根的pH值较钨低，在 WO_4^{2-}、MoO_4^{2-} 浓度同为 2.5×10^{-3} mol/L时，钨聚合成七聚离子的pH值为5.63，而钼聚合成类似离子的pH值为4.35，前苏联学者亦指出下列聚合反应：

$$7MoO_4^{2-}+8H^+\longrightarrow Mo_7O_{24}^{6-}+4H_2O$$

$$\lg K=58，平衡\ pH=7.25$$

而反应

$$6WO_4^{2-}+7H^+\longrightarrow W_6O_{20}(OH)^{5-}+3H_2O$$

$$\lg K=61，平衡\ pH=8.7$$

钼的酸性较钨弱，具有两性，因此在酸性溶液中有形成阳离子的趋向，在pH < 2时：$MoO_4^{2-}+4H^+\longrightarrow MoO_2^{2+}+2H_2O$，$MoO_2^{2+}$ 同样可聚合成 $Mo_nO_{3n-1}^{2+}$ 型阳离子：

$$2Mo_3O_8^{2+}\underset{}{\xrightleftharpoons{+2H^+-6H_2O}}3Mo_2O_5^{2+}\xrightleftharpoons{+6H^+-3H_2O}6MoO_2^{2+}$$

这种倾向与溶液中无机酸种类有关，由硫酸→硝酸→盐酸依次增大。

MoO_2^{2+} 可与溶液中无机酸根离子络合，形成相应的络阴离子：

$$MoO_2^{2+}+NL^{m-}\longrightarrow MoO_2L_n^{(2-mn)}$$

例如：MoO_2^{2+} 与1 mol/L的硫酸反应可形成 $MoO_2(SO_4)_2^{2-}$、$Mo_2O_5(SO_4)_2^{2-}$ 等，此外，还能形成 $MoO_2Cl_n^{(2-n)}$、$MoO_2F_n^{(2-n)}$ 等。

2.2.5 钼的同多酸盐

钼的同多酸盐的通式可用 $nMe_2O\cdot mMoO_3$ 表示，一般将 $n:m=1:2$ 的盐称作重钼酸盐（二钼酸盐），$n:m=3:7$ 及 $5:12$ 的称作仲钼酸盐，$n:m=1:3$ 和 $1:4$ 的称作偏钼酸盐，$n:m=1:10$ 的称作十钼酸盐，$n:m=1:16$ 的称作十六钼酸盐。

1）钼的同多酸铵盐 25℃和85℃下 $MoO_3-NH_3-H_2O$ 系中，不同条件将析出单钼酸铵（正钼酸铵）$[(NH_4)_2MoO_4]$、二钼酸铵（重钼酸铵）$[(NH_4)_2Mo_2O_7]$、仲钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ 及八钼酸铵（亦称8/3钼酸铵）$[(NH_4)_6Mo_8O_{27}\cdot 3H_2O]$ 等化合物。仲钼酸铵加热到245℃或将钼酸铵溶液中和到pH = 2～3得四钼酸铵（亦称多钼酸铵或无水八钼酸铵）$[(NH_4)_4Mo_8O_{26}]$，测得 $MoO_3-NH_3-H_2O$ 系在25℃和85℃的饱和溶液的具体成分见表8.1-51。

二钼酸铵（重钼酸铵）：在水中溶解度大，且随溶液中

游离 NH_3 浓度而变。二钼酸铵在空气中加热，则将按以下顺序分解：

$$(NH_4)_2Mo_2O_7 \xrightarrow{\sim 225℃} (NH_4)_2Mo_3O_{10} \xrightarrow{\sim 250℃} (NH_4)_4Mo_8O_{26} \xrightarrow{\sim 360℃} MoO_3$$

仲钼酸铵：在水中溶解度大，其溶解度随水中游离氨浓度而异，25 时约为 250 ~ 350 g/L；85 时，在纯水中溶解度为 500 g/L，水溶液呈弱酸性。仲钼酸铵在空气中加热则按以下顺序分解：

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O \xrightarrow{\sim 130℃} (NH_4)_4Mo_5O_{17} \xrightarrow{\sim 245℃} (NH_4)_4Mo_8O_{26} \xrightarrow{\sim 360℃} MoO_3$$

四钼酸铵2[$(NH_4)_2O\cdot 8MoO_3$]：将仲钼酸铵加热或将钼酸铵溶液中和到 pH = 2 ~ 3，则产生四钼酸铵沉淀，在 pH = 2 ~ 3 条件下，四钼酸铵溶解度仅为 0.5 ~ 1.0 g/L。

八钼酸铵（亦称 8/3 钼酸铵）：溶解度小。

表 8.1-51 MoO_3-NH_3-H_2O 系 25℃和 85℃时平衡固相及饱和溶液成分

25℃			85℃		
饱和溶液成分/%		平衡固相	饱和溶液成分/%		平衡固相
MoO_3	NH_3		MoO_3	NH_3	
25.0	15.4	单钼酸盐	17.9	2.65	8/3 钼酸盐
28.2	10.1	单钼酸盐	7.45	1.4	8/3 钼酸盐
29.9	8.1	单钼酸盐	6.1	1.15	8/3 钼酸盐
30.55	7.4	单加二钼酸盐	7.45	1.2	8/3 钼酸盐
28.55	6.9	二钼酸盐	6.05	1.1	8/3 钼酸盐
25.85	6.3	二钼酸盐	11.1	1.45	8/3 钼酸盐
22.7	5.45	二钼酸盐	5.95	0.9	8/3 钼酸盐
21.65	4.85	二钼酸盐	4.9	0.45	8/3 钼酸盐
22.0	4.7	二加仲钼酸盐	9.80	1.05	三钼酸盐
28.1	6.3	仲钼酸盐	37.45	10.2	单钼酸盐
24.2	5.3	仲钼酸盐	38.2	9.4	单加二钼酸盐
21.05	4.4	仲钼酸盐	35.15	8.6	二钼酸盐
19.05	3.56	仲钼酸盐	31.20	7.45	二钼酸盐
18.95	3.0	仲钼酸盐	30.25	7.15	二钼酸盐
20.55	2.75	仲钼酸盐	26.70	6.2	二钼酸盐
21.35	2.75	仲钼酸盐	25.90	5.6	二钼酸盐
25.9	2.9	仲钼酸盐	25.85	5.5	二钼酸盐
28.15	3.0	仲钼酸盐	27.65	5.55	二加仲钼酸盐
29.65	3.15	仲钼酸盐	26.35	5.15	仲钼酸盐
30.2	3.1	仲钼酸盐	24.25	5.0	仲钼酸盐
			22.40	4.6	仲钼酸盐
			21.05	4.25	仲钼酸盐
			19.60	3.55	
			73.2	7.45	亚稳态仲钼酸盐

2）钼的同多酸钠盐　二钼酸钠 $Na_2Mo_2O_7\cdot 6H_2O$、三钼酸钠 $Na_2Mo_3O_{10}\cdot 7H_2O$、四钼酸钠 $Na_2Mo_4O_{13}\cdot 7H_2O$、仲钼酸钠 $Na_6Mo_7O_{24}\cdot 22H_2O$ 等均属钠的同钼酸盐，都易溶于水。24℃时上述四种盐在 1 kg 水中溶解度分别达 270、93、85、356 g（以 MoO_3 计）。

2.2.6 钼的杂多酸及其盐

在酸性溶液中钼酸或其盐能与中心原子（杂原子）P、As、Si、B、Se 等形成杂多酸或其盐，如 $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]\cdot nH_2O$、$H_4Si(Mo_3O_{10})_4\cdot nH_2O$ 等，其杂多酸根离子可用下通式表示：

$[X^{+n}\cdot Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$，$[X^{+n}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$（X 表示 Si、P、As 等中心原子）。

当有金属阳离子存在时，亦形成相应的杂多酸盐。

钼的杂多酸及其盐广泛用于制取催化剂、缓蚀剂等。

钼酸根亦能与钨形成配合物。该配合物中 W∶Mo = 1∶1 (mol)，当溶液中 W(Ⅵ) + Mo(Ⅵ) = 0.01 mol/L 时，在 25℃和 60℃时其稳定常数分别为 59×10^4 和 4.5×10^4。

3 钨、钼及其合金相图

3.1 钨合金二元相图

钨合金的二元相图主要有 Al – W、W – B、Be – W、Cb – W、Co – W、Cr – W、W – C、Fe – W、Ir – W、Mo – W、Ni – W、Os – W、Pb – W、Re – W、Pt – W、Pd – W、Rh – W、Ru – W 和 Si – W，分别示于图 8.1-2 ~ 图 8.1-20。

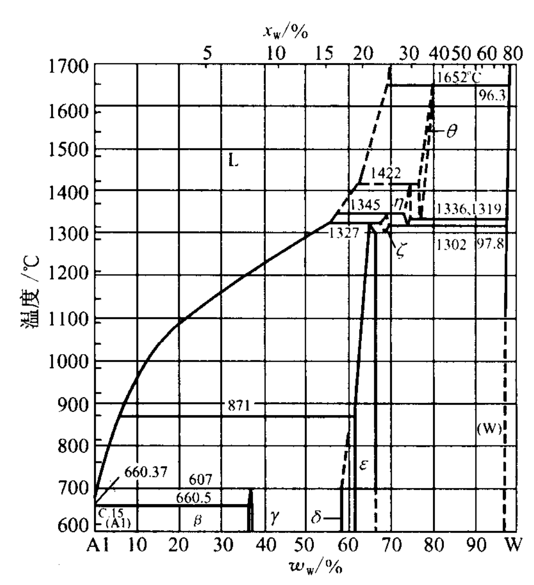


图 8.1-2 Al – W 系二元相图

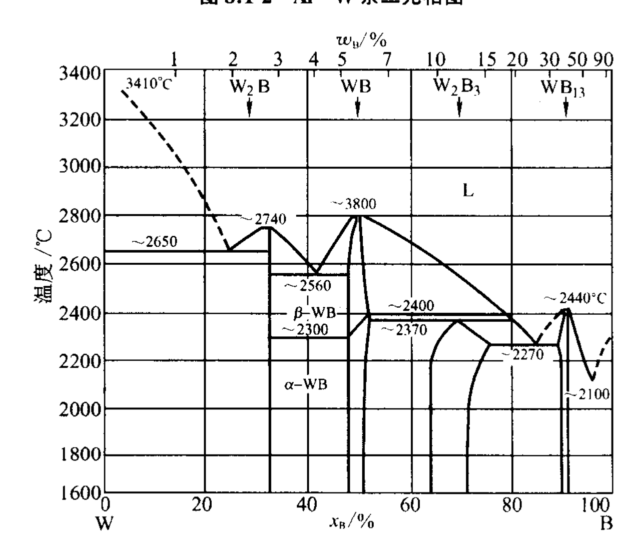


图 8.1-3 W – B 系二元相图

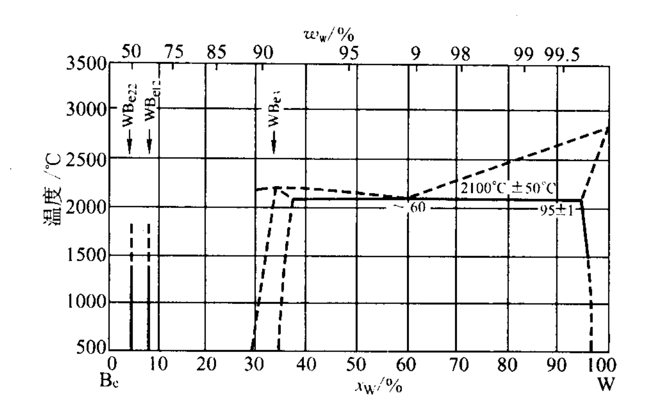


图 8.1-4　Be－W 系二元相图

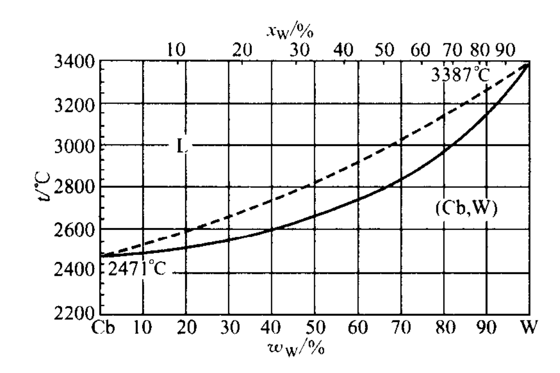


图 8.1-5　Cb－W 系二元相图

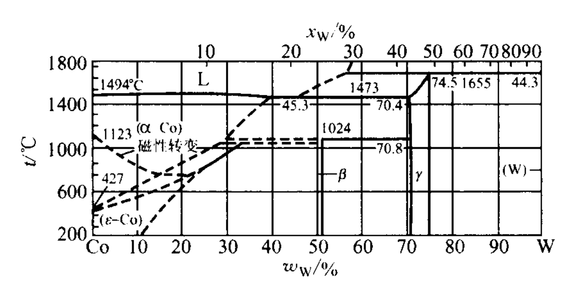


图 8.1-6　Co－W 系二元相图

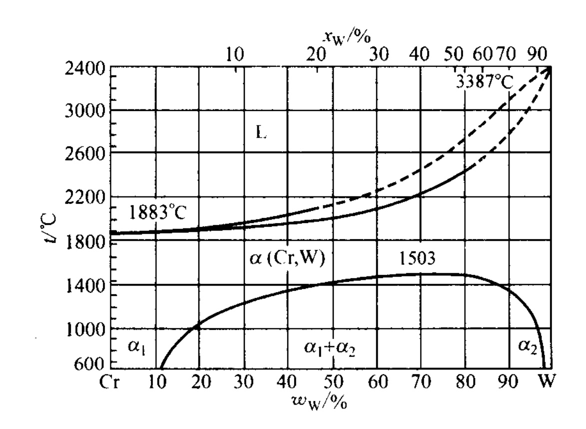


图 8.1-7　Cr－W 系二元相图

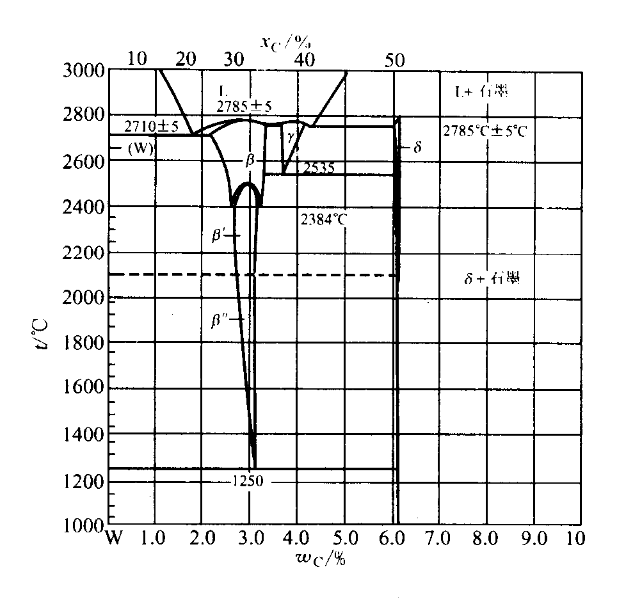


图 8.1-8　W－C 系二元相图

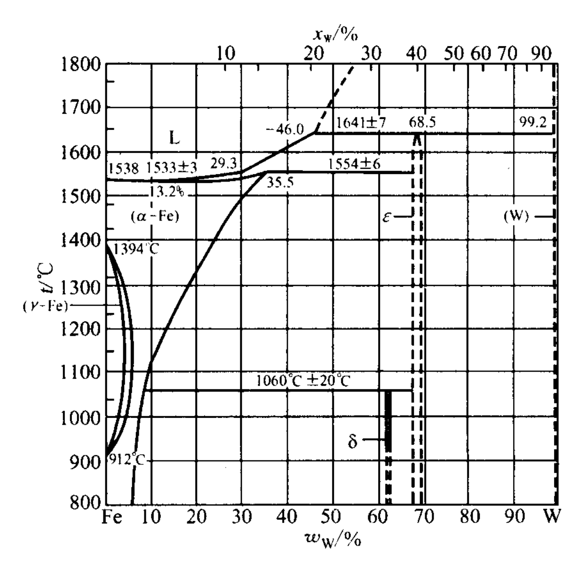


图 8.1-9　Fe－W 系二元相图

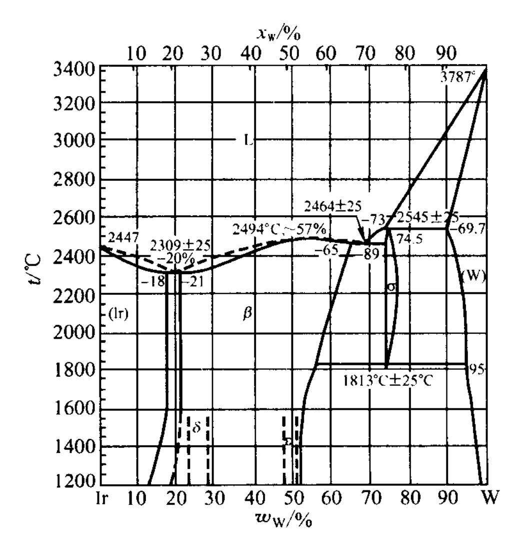


图 8.1-10　Ir－W 系二元相图

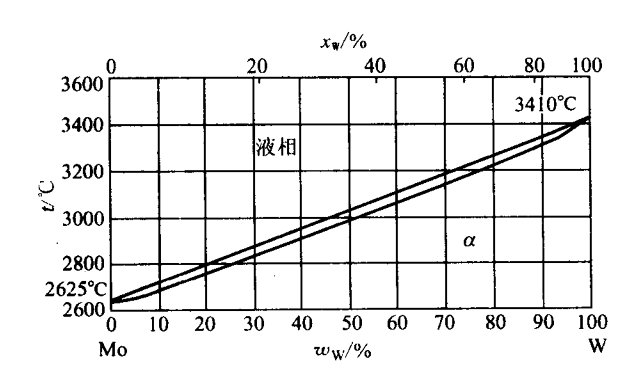


图 8.1-11 Mo－W 系二元相图

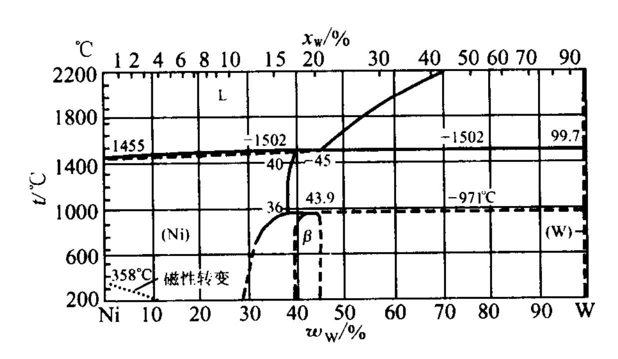


图 8.1-12 Ni－W 系二元相图

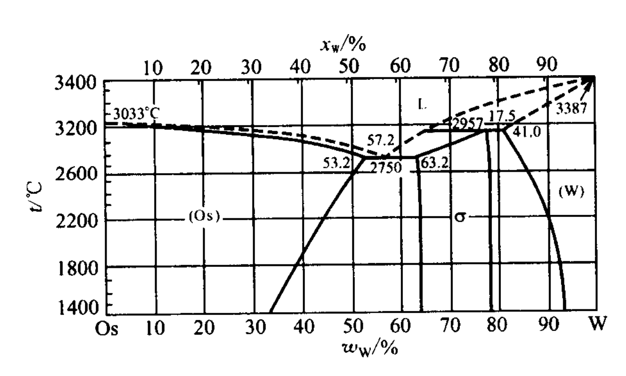


图 8.1-13 Os－W 系二元相图

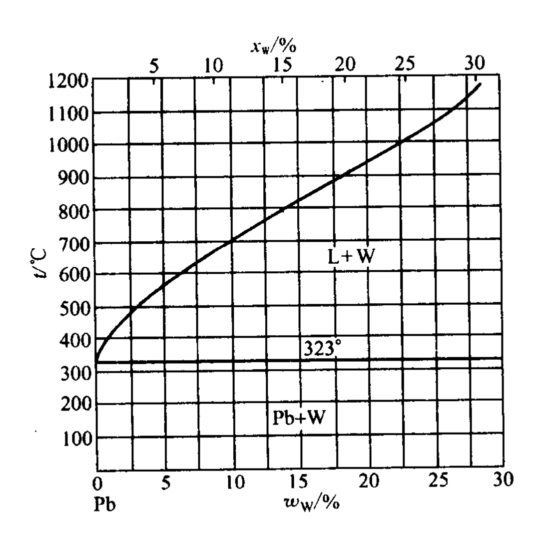


图 8.1-14 Pb－W 系二元相图

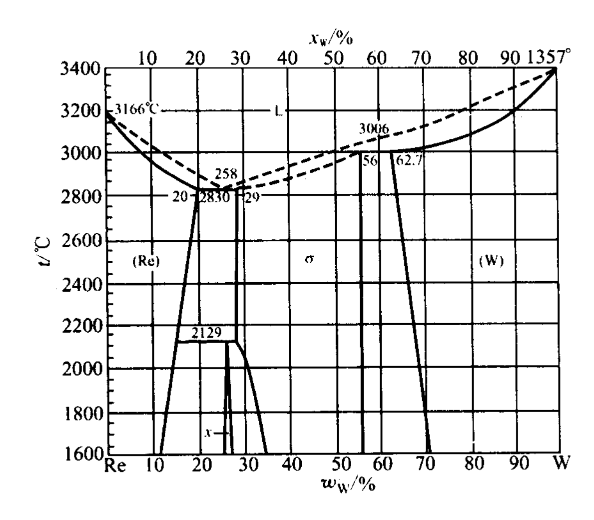


图 8.1-15 Re－W 系二元相图

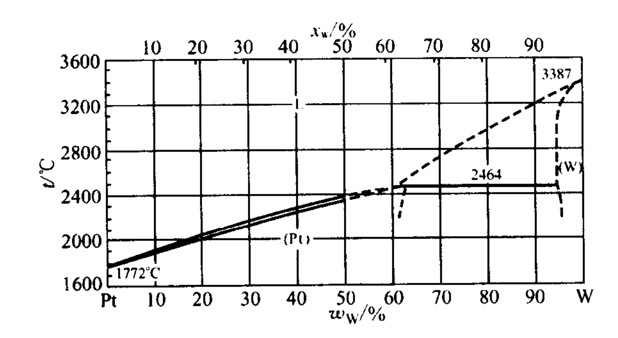


图 8.1-16 Pt－W 系二元相图

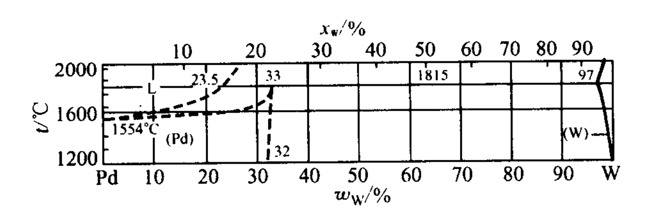


图 8.1-17 Pd－W 系二元相图

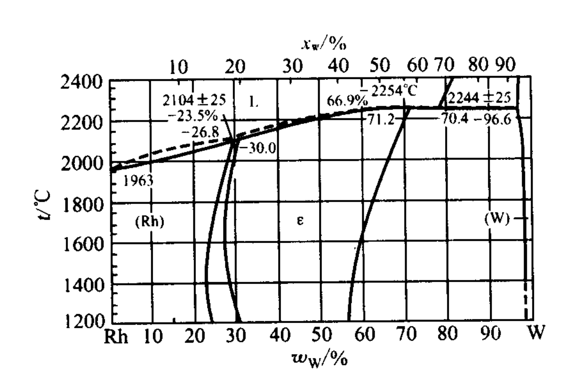


图 8.1-18 Rh－W 系二元相图

3.2 钼合金二元相图

钼合金的二元相图主要有 Al－Mo、Mo－B、Mo－C、Co－Mo、Cr－Mo、Fe－Mo、Mo－Gd、Mo－Ge、Mo－Hf、Mo－Ir、Mo－Nb、Mo－Ni、Mo－Os、Mo－Pd、Mo－Pt、Mo－Re、Mo－Rh、Mo－Ru、Mo－Si、Th－Mo、U－Mo、Mo－V 和 Zr－Mo，分别示于图 8.1-21～图 8.1-43。

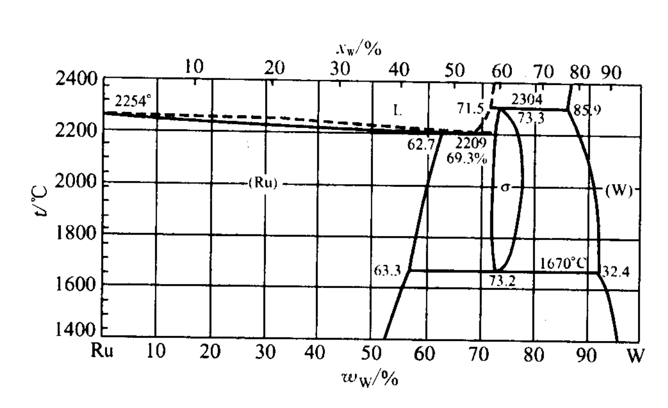


图 8.1-19　Ru－W 系二元相图

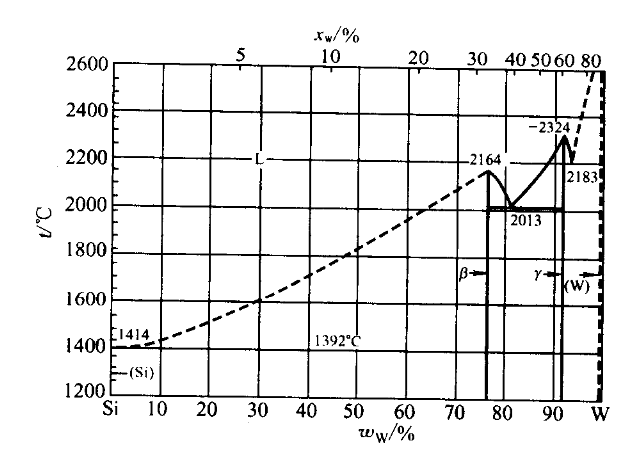


图 8.1-20　Si－W 系二元相图

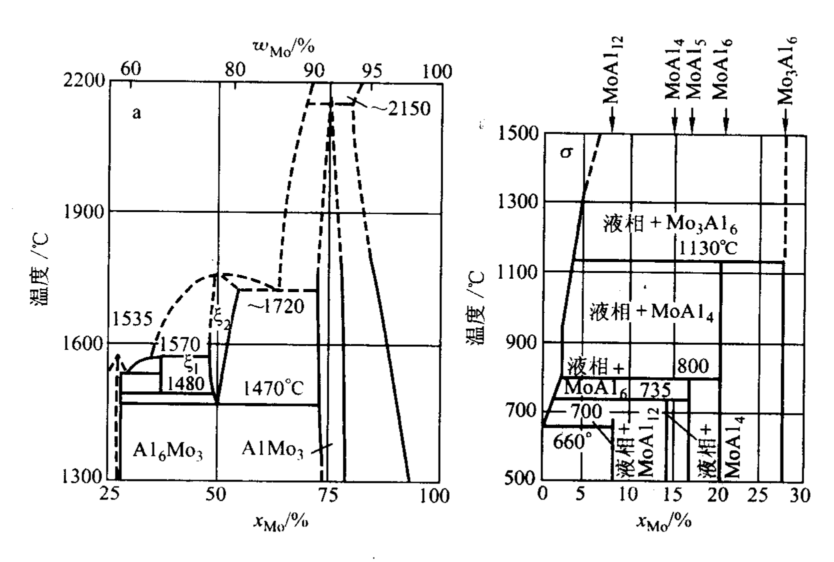


图 8.1-21　Al－Mo 系二元相图

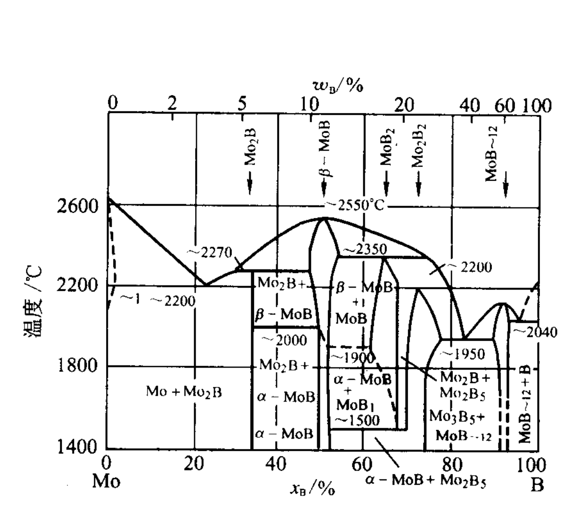


图 8.1-22　Mo－B 系二元相图

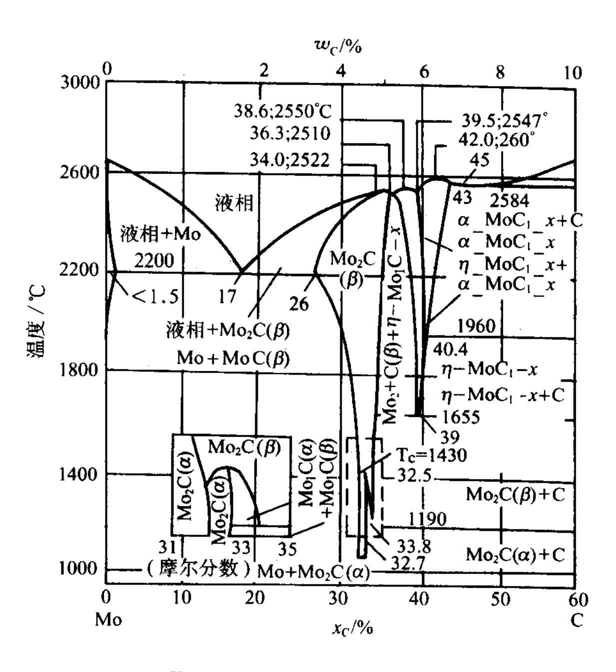


图 8.1-23　Mo－C 系二元相图

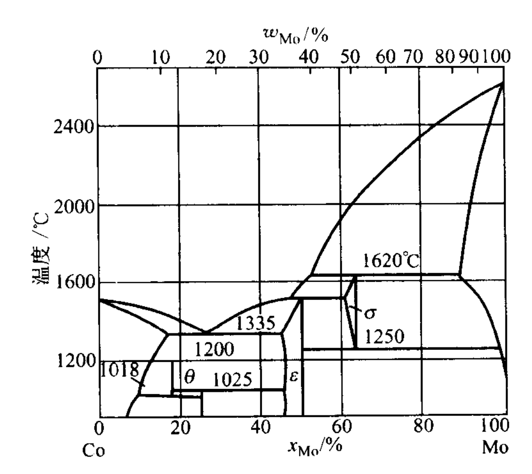


图8.1-24 Co-Mo系二元相图

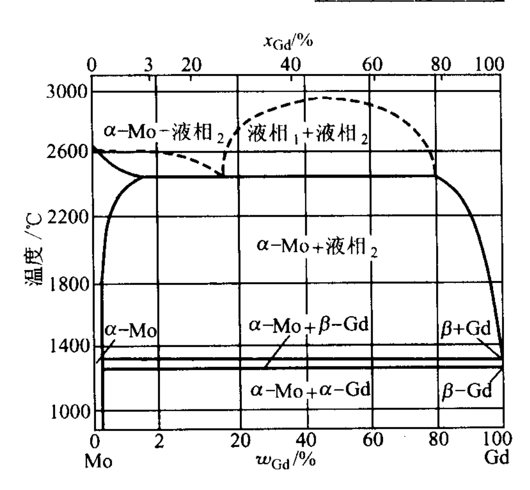


图8.1-27 Mo-Gd系二元相图

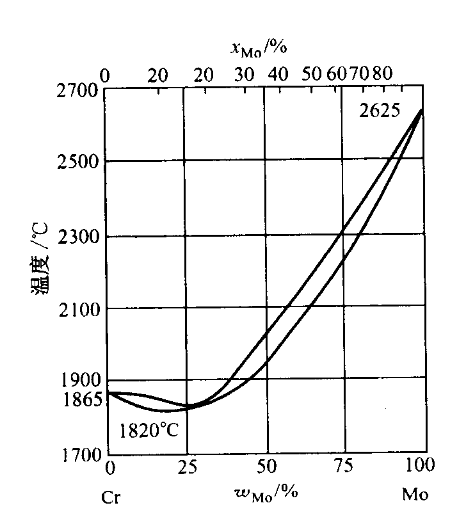


图8.1-25 Cr-Mo系二元相图

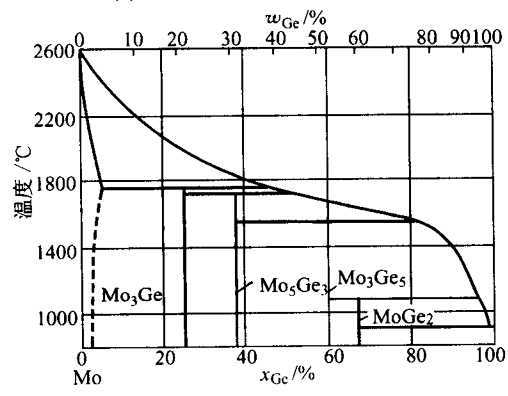


图8.1-28 Mo-Ge系二元相图

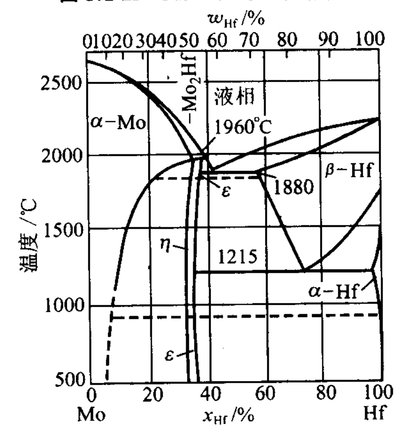


图8.1-29 Mo-Hf系二元相图

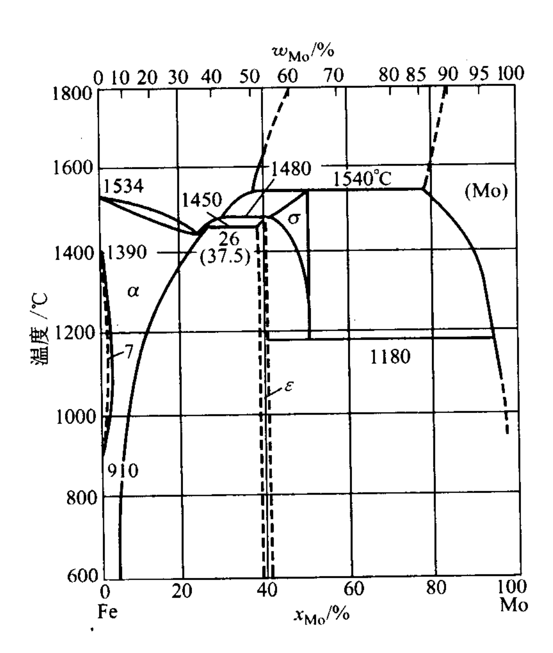


图8.1-26 Fe-Mo系二元相图

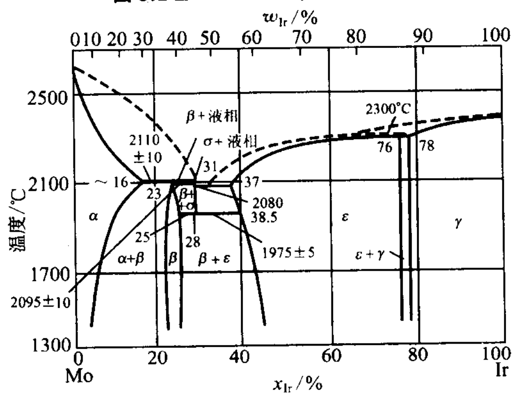


图8.1-30 Mo-Ir系二元相图

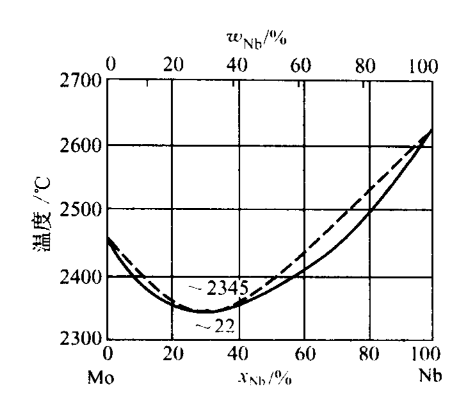


图 8.1-31 Mo-Nb 系二元相图

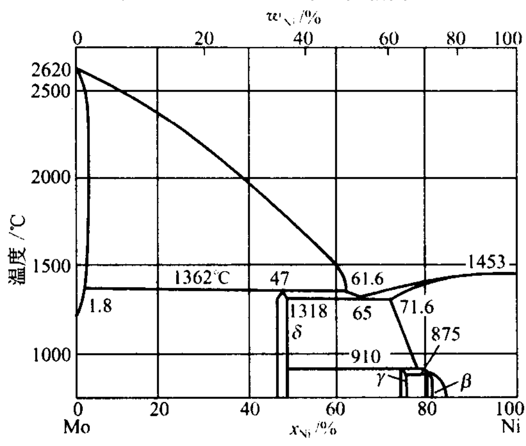


图 8.1-32 Mo-Ni 系二元相图

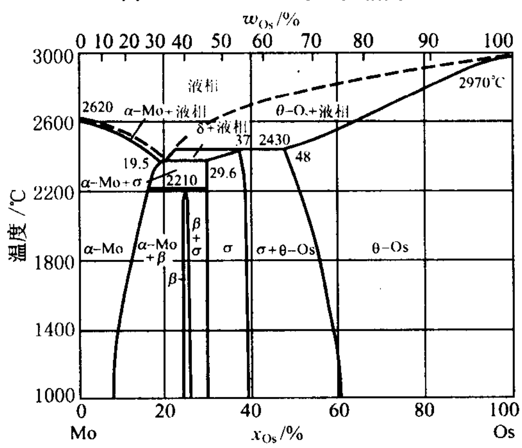


图 8.1-33 Mo-Os 系二元相图

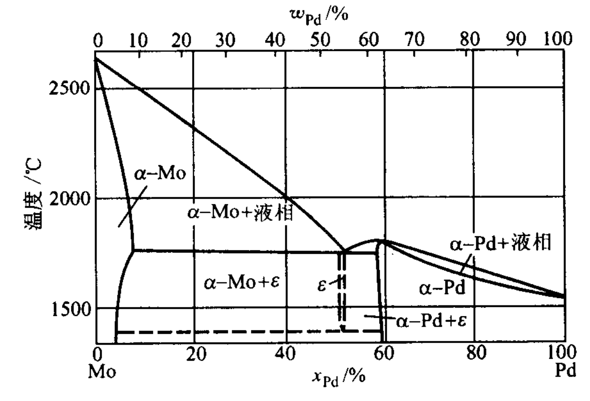


图 8.1-34 Mo-Pd 系二元相图

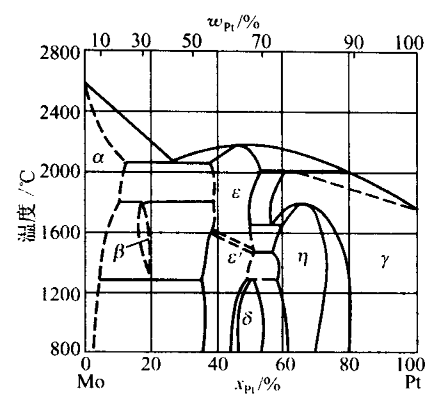


图 8.1-35 Mo-Pt 系二元相图

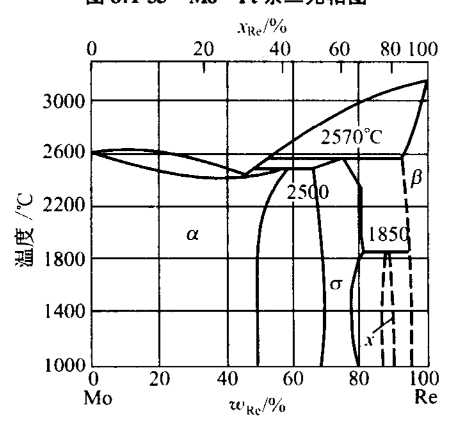


图 8.1-36 Mo-Re 系二元相图

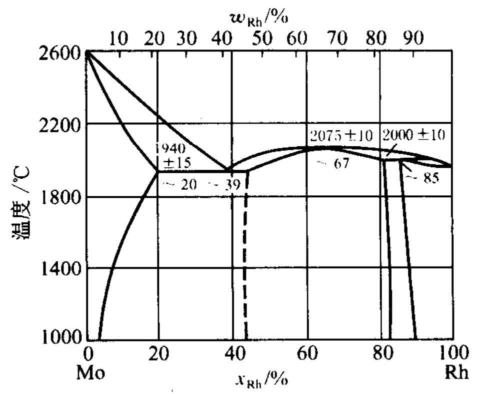


图 8.1-37 Mo-Rh 系二元相图

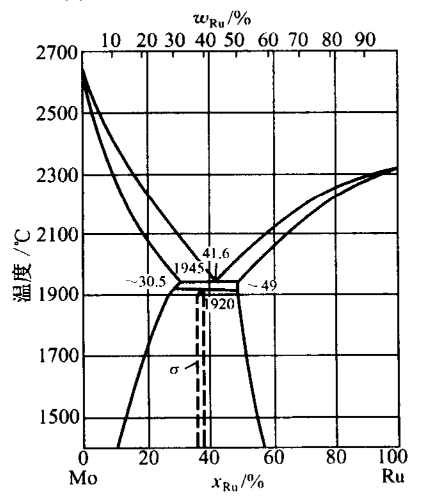


图 8.1-38 Mo-Ru 系二元相图

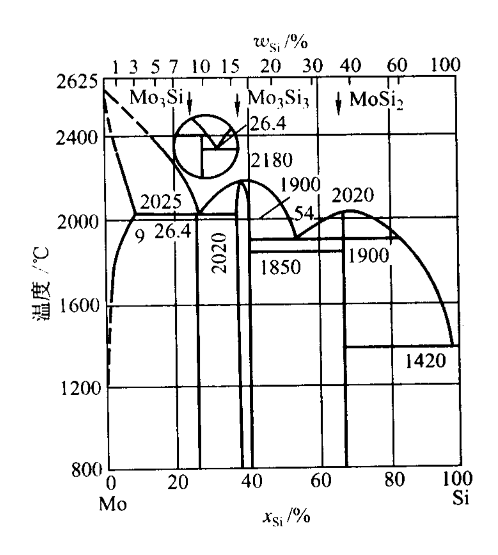


图 8.1-39　Mo－Si 系二元相图

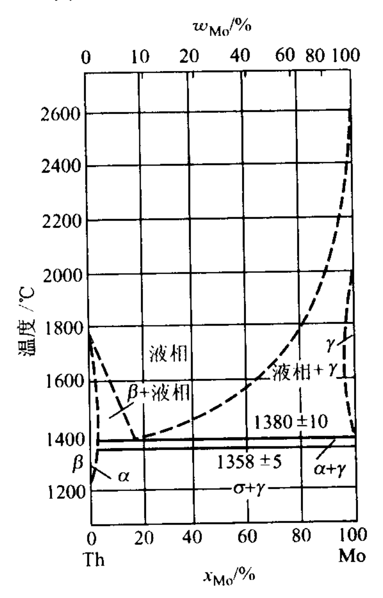


图 8.1-40　Th－Mo 系二元相图

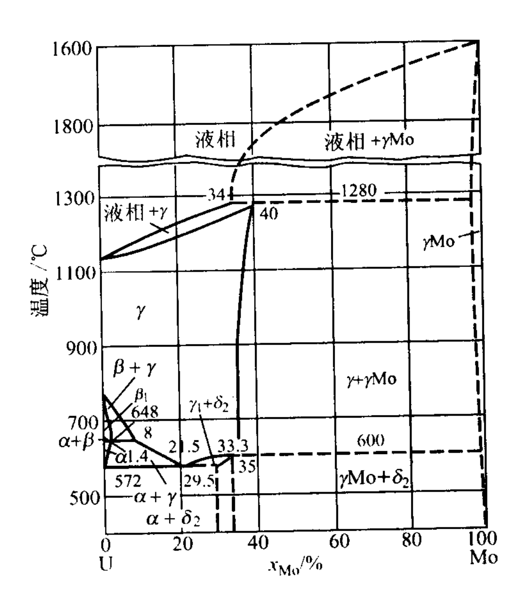


图 8.1-41　U－Mo 系二元相图

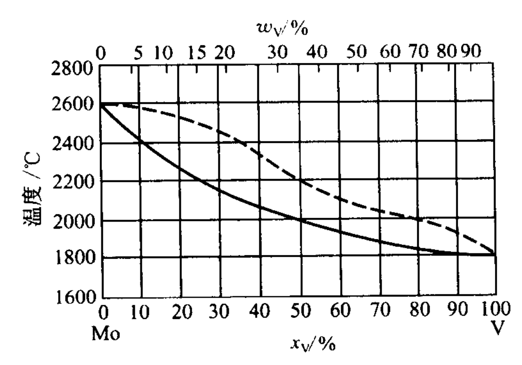


图 8.1-42　Mo－V 系二元相图

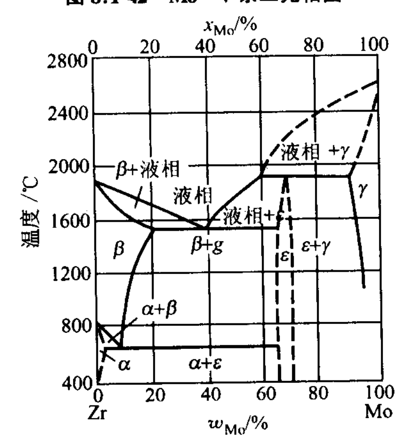


图 8.1-43　Zr－Mo 系二元相图

3.3　钨、钼及其合金三元相图

钨钼合金三元相图主要有 Mo－Cr－Ni、Mo－Cr－Fe、Mo－Cr－Nb、Mo－Cr－Ti、Mo－Cr－Zr、Mo－Cr－Co、Mo－Ta－Ni、Mo－W－Cr、Mo－W－Hf、Mo－W－Os、Mo－W－Nb、Mo－W－Ta、Mo－W－Ti、Mo－W－Zr 和 Mo－W－Re，分别示于图 8.1-44～图 8.1-58。

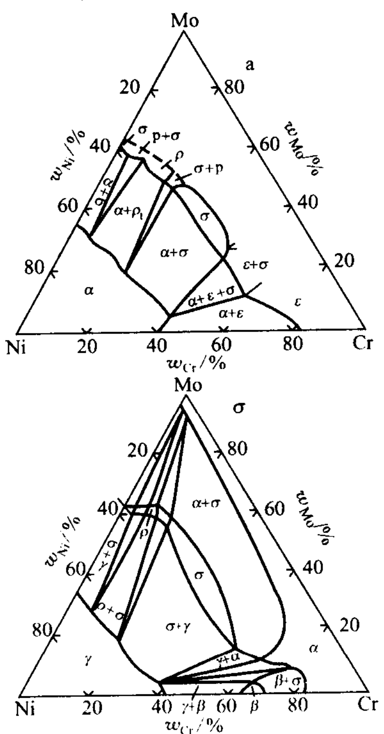


图 8.1-44　Mo－Cr－Ni 系三元相图

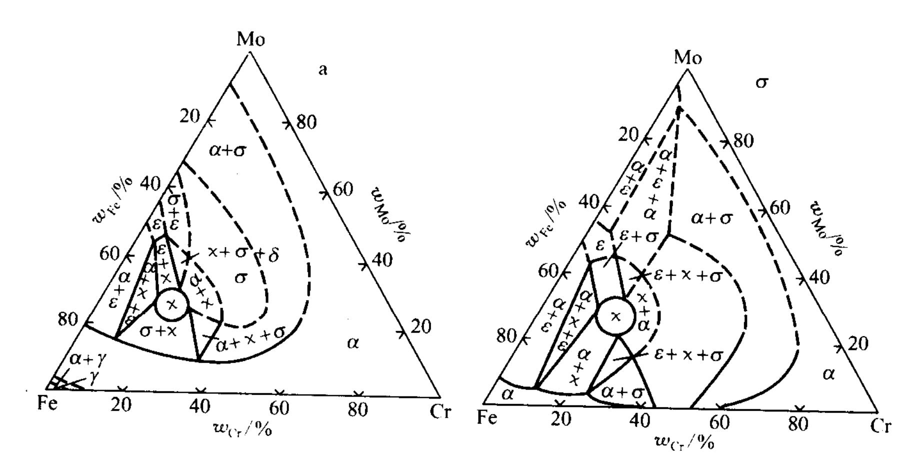


图 8.1-45　Mo－Cr－Fe 系三元相图

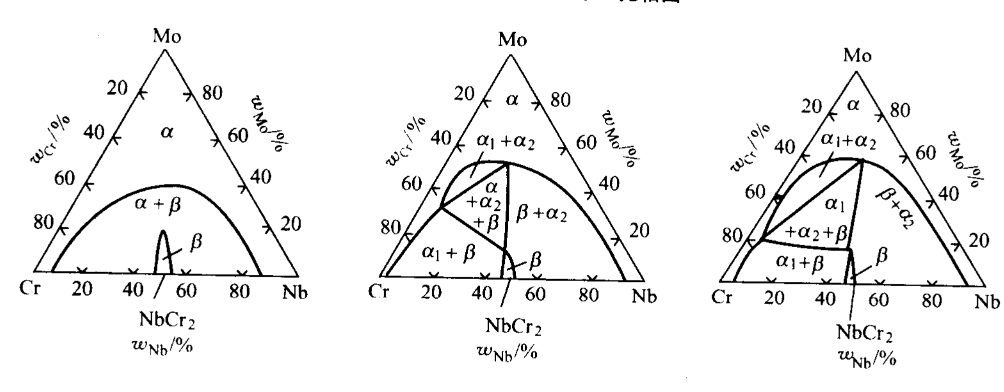


图 8.1-46　Mo－Cr－Nb 系三元相图

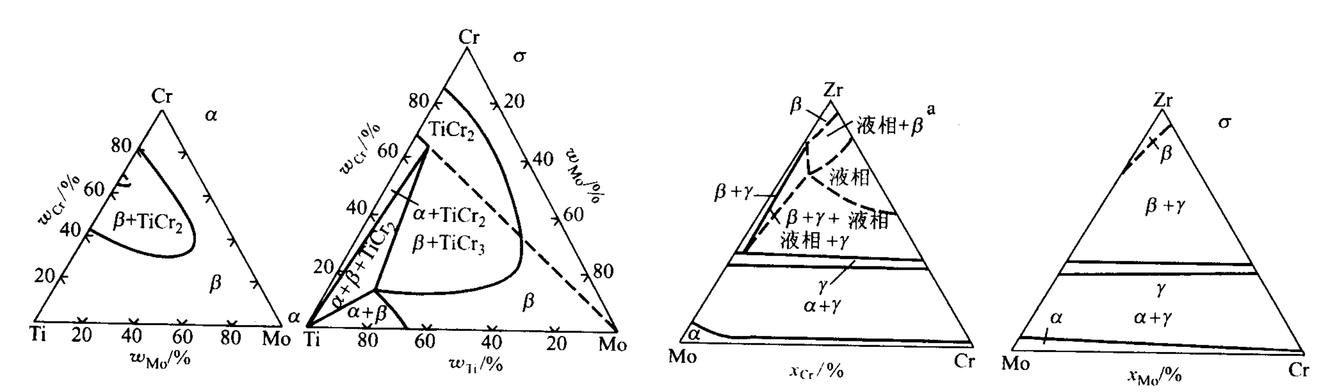


图 8.1-47　Mo－Cr－Ti 系三元相图

图 8.1-48　Mo－Cr－Zr 系三元相图

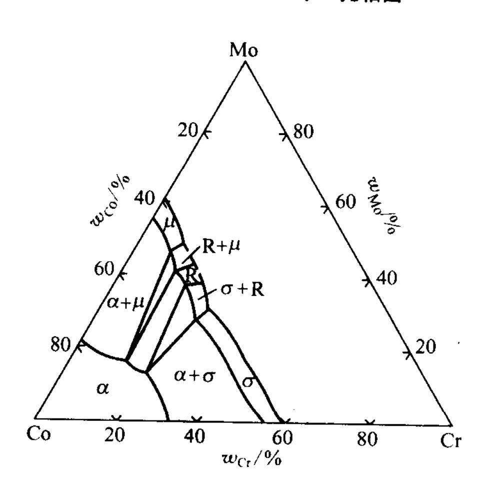


图 8.1-49　Mo－Cr－Co 系三元相图

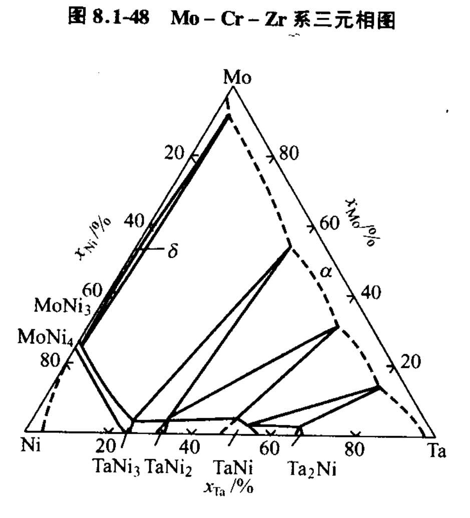


图 8.1-50　Mo－Ta－Ni 系三元相图

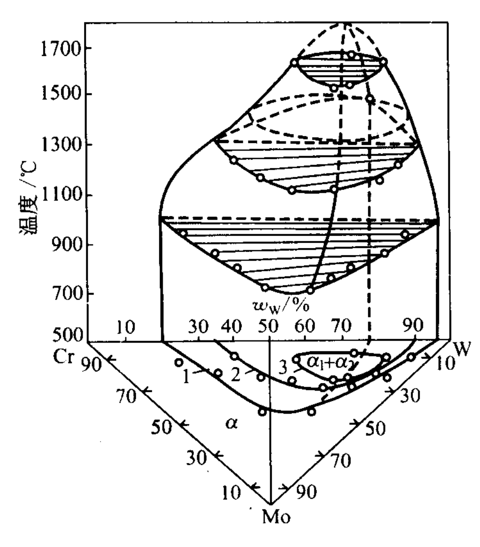
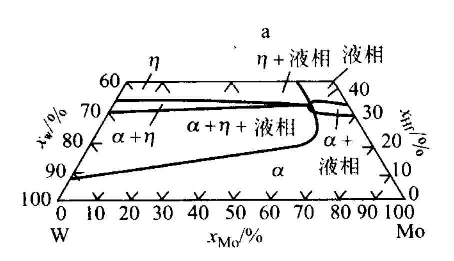


图 8.1-51 Mo-W-Cr 系三元相图



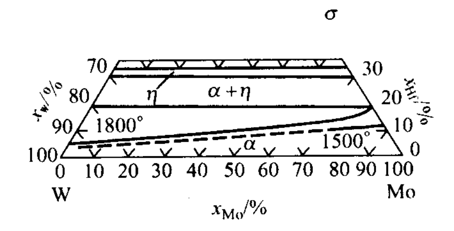


图 8.1-52 Mo-W-Hf 系三元相图

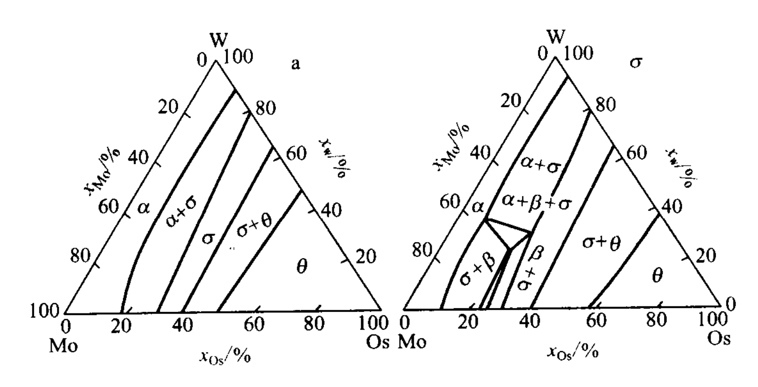


图 8.1-53 Mo-W-Os 系三元相图

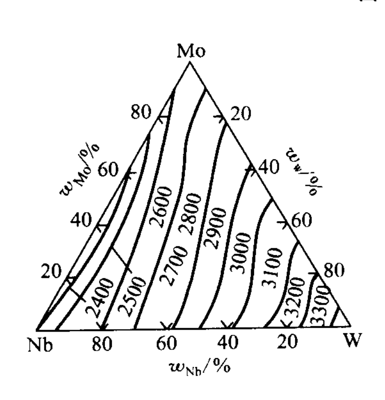


图 8.1-54 Mo-W-Nb 系三元相图

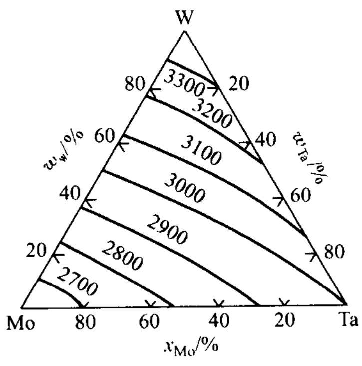


图 8.1-55 Mo-W-Ta 系三元相图

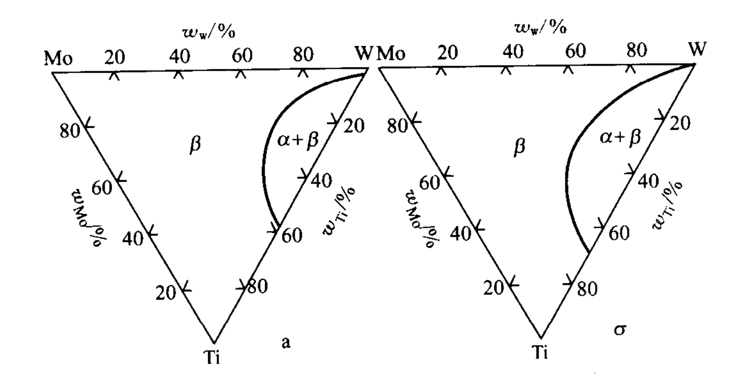


图 8.1-56 Mo-W-Ti 系三元相图

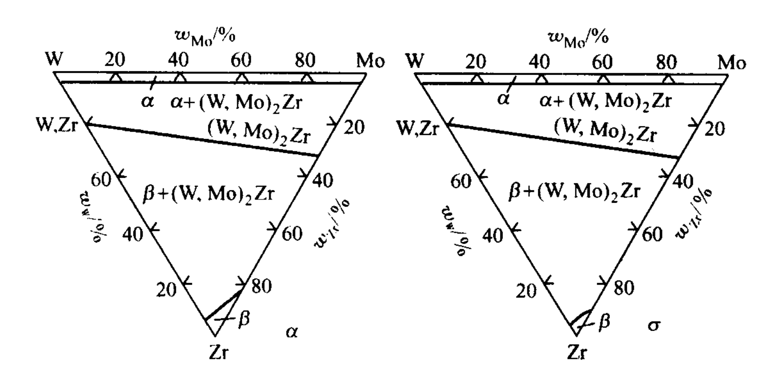


图 8.1-57　Mo－W－Zr 系三元相图

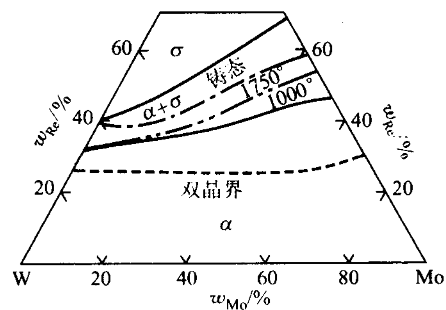


图 8.1-58　Mo－W－Re 系三元相图

4　钨、钼及其合金的牌号对照

世界各国钨、钼及其合金的牌号自成体系，相互之间缺少对应关系，表 8.1-52 给出了部分钨、钼及其合金的牌号对照。

表 8.1-52　部分钨、钼及其合金的牌号对照

材料名称	相应牌号			
	GB	ASTM	JIS	ГОСТ
钨	W－1	1A,2B(F288)	1 类(H4461,4462)	
	W－2	B760	2 类(H4461,4462)	
钼	Mo－1	361(B385)	1 类(H4481)	
	Mo－2	365(B385)		
	Mo－4	F290	2 类、3 类(H4481)	
钼钨合金	MoW_{50}		H4471	
钼酸铵	MSA－3			二级晶(2677)

编写：王德志（中南大学）
潘叶金（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第2章 钨及其合金

钨及其合金产品质量的保证，涉及到许多中间环节的有力支撑和实施，包括钨的高纯中间化合物、钨粉、钨粉末冶金制品、致密钨和钨合金的生产，使其不管是作为结构材料还是作为功能材料的应用都是十分广泛，并且仍具有十分巨大的市场开拓能力。

1 钨

1.1 钨的中间化合物

1.1.1 仲钨酸铵（APT）

仲钨酸铵（APT）是钨的初级制品，是制造钨制品、硬质合金的重要原料，是钨最常见的重要化合物，也是钨冶炼中用途最广泛的中间产物，APT质量的高低在很大程度上决定着钨产品的性能和质量，其中间物如WO_3、蓝色氧化钨、钨酸、偏钨酸铵可以通过图8.2-1示出的化学作用部分或全部地热分解得到。

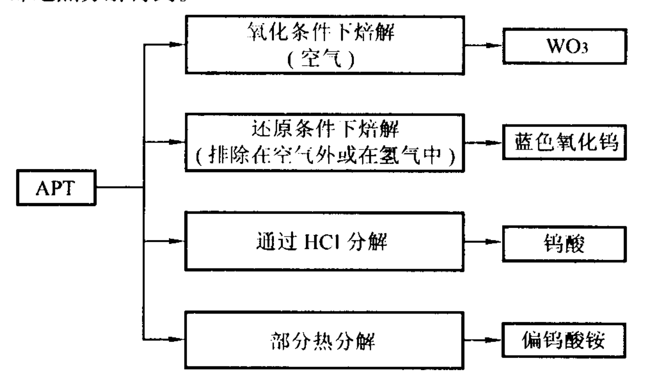


图8.2-1 源自APT的重要中间物

蒸发钨酸铵溶液便得到APT结晶粉末，蒸发结晶的温度一般控制在50℃以上。80～100℃进行蒸发结晶时，APT呈片状结晶，并带5个分子结晶水，若在低于50℃温度下进行蒸发结晶时，APT呈微细白色针状结晶，并带11个分子结晶水。APT的分子式为$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot nH_2O$或$5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot nH_2O$，其中$n$可能是11、7、6和5，结晶水的多少由生产工艺条件决定。

APT的物理常数和晶体结构数据见表8.2-1，其溶解度随温度上升而增大，见表8.2-2。

表8.2-1 APT物理常数和晶体结构数据

名称	结构	a/nm	b/nm	c/nm	α	β	γ
$5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$	斜方	1.929	2.446	1.102			
$5(NH_4)_2O.12WO_3.5H_2O$	单斜	2.144	2.358	1.340	113°6′	117°8′	63°2′

表8.2-2 APT溶解度与温度关系

温度/℃		17	25	45	49	52	70
溶解度/%	11个结晶水	0.064	2.014	3.467	4.341	—	—
	5个结晶水	—	—	—	—	3.280	7.971

蒸发结晶法生产的APT，其粒度大小和粒度组成随蒸发结晶温度而变化。如果用蒸气的压力控制蒸发结晶温度（蒸气压力越高，结晶温度越高），APT结晶粉末的松装密度、费氏粒度和筛分粒度随蒸发结晶温度升高而增加（如表8.2-3）。

表8.2-3 蒸发结晶温度对APT粒度的影响

蒸气压力/Pa	松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	费氏粒度/μm	筛分粒度组成/%						
			>150 μm	+76～-150 μm	+56～-76 μm	+44～-56 μm	+41～-44 μm	-41 μm	平均粒度/μm
0.3～0.5	1.76	31.0	10.0	26.5	27.5	11.5	5.0	19.5	168.0
0.3	1.57	22.0	0	5.5	43.5	16.5	10.0	24.5	42.0
0.15	1.45	20.0	0	1.0	18.5	20.0	7.5	53.0	28.0

APT结晶粉末的杂质含量高，不符合钨产品生产技术要求时，将APT进行热分解，改变其不溶于水的特性。将热分解产物进行氨溶，然后蒸发结晶，如此循环1～2次，甚至多次，便得到纯度很高的APT产品（如表8.2-4）。

表8.2-4 热分解和氨溶多次循环制取APT的化学成分变化

%

杂质名称	工业H_2WO_4	一次循环	二次循环
Fe	0.006 7	0.000 4～0.000 6	<0.000 2
Al	0.001 4	<0.000 15	<0.000 15
Si	0.006 8	0.000 5～0.000 7	0.000 2
Mn	0.000 53	<0.000 13	<0.000 03
Mg	0.000 72	0.000 15～0.000 06	0.000 05～0.000 06
As	0.000 73	≤0.000 3	<0.000 3

续表8.2-4

杂质名称	工业H_2WO_4	一次循环	二次循环
Pb	0.000 38	0.000 1～0.000 03	<0.000 03
Cu	0.000 34	0.000 12～0.000 03	<0.000 03
Ca	0.008 2	0.000 52～0.000 2	0.000 1～0.000 2
Mo	0.002 7	0.000 12～0.000 03	<0.000 015
Ti	<0.000 3	<0.000 3	<0.000 3
V	<0.000 3	<0.000 3	<0.000 3
Co	<0.000 3	<0.000 3	<0.000 3
Sn	0.001 1	<0.000 3	<0.000 03
Sb	0.004 8	0.000 1～0.000 05	<0.000 1
Bi	<0.000 03	<0.000 03	<0.000 03
Ni	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1

APT是白色透明的晶体，松散，流矾性好，在空气中加热时，60℃开始失去氨，100℃开始脱水，450℃开始转变成黄色氧化钨。在氢气中加热时，300℃完全转变成蓝色氧化钨，400℃转变为红紫色氧化钨，500～600℃转变为褐色二氧化钨，600～900℃被还原为灰色金属钨粉。

1.1.2 三氧化钨（WO_3）

三氧化钨（WO_3）又称钨酐，它有3种同素异晶转变，即$\alpha-WO_3$，在20～720℃稳定，为单斜晶系，晶格常数为$a_0=(6.270\pm0.003)\times10^{-10}$m，$b_0=(7.501\pm0.003)\times10^{-10}$m，$c_0=(3.827\pm0.002)\times10^{-10}$m，$\beta=90.90°$；$\beta-WO_3$，在720～1 100℃稳定，晶格常数为$a_0=7.293\times10^{-10}$m，$b_0=7.480\times10^{-10}$m，$c_0=3.838\times10^{-10}$m，$\alpha=\beta=\gamma=90°$；$\gamma-WO_3$，高于1 100℃稳定。

WO_3在室温下呈假菱形结构，在正菱形和正四边形之间变化，转变温度为740℃。

WO_3为黄色粉末，密度为7.2～7.4 g/cm³，熔点为1 473℃，沸点为1 700～2 000℃。在空气中，850℃升华。WO_3的蒸气压随温度升高而增加，蒸气压与温度的关系见表8.2-5。

WO_3在水中的溶解度极小，约为0.02 g/L，它不溶于各种酸（氢氟酸除外），易溶于苛性碱、氨水和苏打溶液，并生成钨酸盐。WO_3在稀盐酸中生成胶体溶液。

表8.2-5　WO_3的蒸气压与温度的关系

温度/℃	660	753	902	980
蒸气压/Pa	2.57	27.46	430.53	1 211.60
温度/℃	1 080	1 187	1 235	1 357
蒸气压/Pa	5 478.19	2.0×10^4	4.0×10^4	1.0×10^5

WO_3在700～1 000℃温度下易被氢、一氧化碳和碳还原成金属钨粉，而在400～700℃温度范围内被还原成一系列低价氧化钨。

在空气中焙烧APT结晶粉末得到WO_3，焙烧一般在马弗炉和回转炉中进行。焙烧温度不同，所得到的物相成分不同，其松装密度和粒度也不同。焙烧带5个结晶水的APT时，所得WO_3的松装密度和平均粒径与温度的关系列于表8.2-6，可以看出，不同焙烧温度获得的WO_3随焙烧温度逐渐提高，松装密度减小，而平均粒径反而增加。焙烧带11个结晶水的APT时，所得WO_3的平均粒度为2.3～2.5 μm；焙烧带7个结晶水的APT时，所得WO_3的平均粒度为5.2～9.2 μm。APT结晶粒度越粗，所得WO_3的粒度也愈粗，但WO_3的粒径仅为APT粒径的1/3～1/2，WO_3的松装密度比APT的密度提高很多。

表8.2-6　焙烧温度对WO_3物性的影响

焙烧温度/℃	焙烧时间/h	颜色	松装密度/g·cm⁻³	平均粒径/μm
500	2	嫩绿黄色	2.31	9.72
650	2	绿黄色	2.26	10.75
770	2	鲜黄色	2.21	11.85
900	2	黄色	1.77	12.49

1.1.3 蓝色氧化钨（TBO）

蓝色氧化钨（TBO）的化学组成不确定，是一种由不同化合物组成的混合物，如氨、氢、铵钨青铜、三氧化钨、β型氧化钨（$WO_{2.9}$）、γ型氧化钨（$WO_{2.72}$）。

TBO的制取方法大致有两种：①轻度氢还原WO_3或APT；②以APT为原料加添加剂和高纯水制成内在还原性复盐，在氮气氛中焙解。工业生产中以轻度还原法制取TBO为主，以下为不同还原制度下管式还原炉中得到不同TBO的情况。

1）TBO的物相变化与还原温度的关系　TBO的物相与温度的关系见表8.2-7，其相成分变化与还原温度的关系如图8.2-2。

表8.2-7　TBO物相变化与还原温度的关系

还原温度/℃	以APT为原料		以WO_3为原料	
	颜色	相组成	颜色	相组成
275	浅蓝黑色	非晶态ATB(铵钨青铜)	黄绿色	WO_3
325	蓝黑色	四方和六方ATB	浅绿色	WO_3
375	淡蓝色	四方和六方ATB, $WO_{2.9}$	蓝绿色	WO_3
425	蓝　色	六方和四方ATB, $WO_{2.9}$	蓝　色	WO_3, $WO_{2.9}$
450	深蓝色	$WO_{2.9}$，六方和四方ATB	深蓝色	$WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_3, WO_2(痕)
475	蓝紫色	$WO_{2.9}$，六方和四方ATB		
500	紫蓝色	$WO_{2.9}$，六方和四方ATB	紫蓝色	$WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2
525	紫蓝色	$WO_{2.9}$, ATB, β-W, WO_2		
575	暗棕色	WO_2, β-W, α-W, $WO_{2.9}$(痕)	棕　色	WO_2(92.5%), α-W(6%), β-W(1.5%)
625	深棕色	WO_2, α-W, β-W		
655			深棕色	WO_2(76.89%), α-W(23.1%), β-W(痕)
675	灰褐色	α-W, WO_2, β-W	灰褐色	α-W(72.97%), WO_2(27.03%)
705				
725	暗灰色	α-W, WO_2		

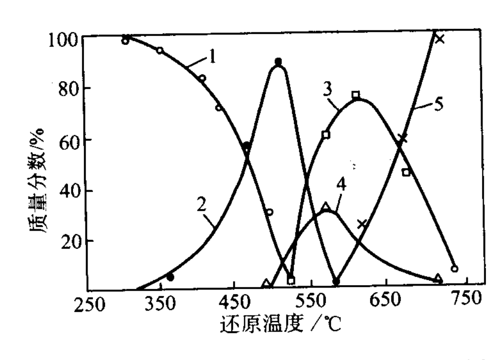


图8.2-2　TBO中相成分变化与还原温度的关系（还原APT）
1—铵钨青铜（ATB）相；2—$WO_{2.9}$；3—WO_2相；4—$WO_{2.72}$相；5—α-W相

2）TBO 的质量损失与还原温度的关系　以 APT 为原料制取 TBO 时，在还原过程中，蓝钨的质量损失与还原温度的关系见图 8.2-3。

3）还原时间对 TBO 相组成的影响　以 APT 为原料，在 450℃温度下进行氢还原，TBO 的相组成与还原时间的关系见图 8.2-4。

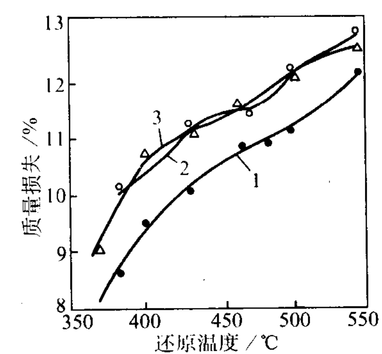


图 8.2-3　TBO 的质量损失与还原温度的关系

1—还原 20 min；2—还原 40 min；3—还原 60 min

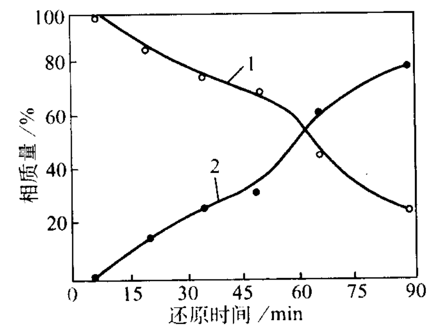


图 8.2-4　TBO 相组成与还原时间的关系

1—铵钨青铜（ATB）相；2—$WO_{2.9}$相

4）料层厚度对 TBO 相组成的影响　以 APT 为原料，在 450℃温度下还原 50 min，TBO 的相组成与还原料层厚度的关系见表 8.2-8，铵钨青铜（ATB）相的质量分数随料层厚度增加而减少，而 $WO_{2.9}$相的质量分数随料层厚度增加而增加。

表 8.2-8　TBO 相组成与还原料层厚度的关系

料层厚度/mm	物料颜色	相组成/%	
		ATB	$WO_{2.9}$
2	紫色	39.5	60.5
5	深蓝色	70.4	29.6
8	蓝紫色	61.6	38.4

5）钨氧比与还原温度和时间的关系　以 APT 为原料还原制取 TBO，TBO 中钨与氧的比值称之为钨氧比（O/W）。O/W与还原温度和时间的关系如图 8.2-5。

6）TBO 中的氨含量与还原温度和时间的关系　低温还原 APT 得到 TBO，它的氨含量与还原温度和时间的关系如图 8.2-6。在还原初期，氨含量产生急剧变化，在 400℃以前，大部分氨逸出。随着还原时间的延长和温度的升高氨逸出越多，继续升高温度和延长时间，TBO 中的氨含量甚微，并趋一致。

7）TBO 的松装密度和氧含量与还原温度的关系　在 390～490℃温度范围内还原 APT1h 所得到的 TBO，其物理化学性质见表 8.2-9。TBO 的松装密度基本上不随温度（390～490℃）而变化，而 TBO 的氧含量却随温度升高而逐渐降低，比表面积约为 6～12 m^2/g。

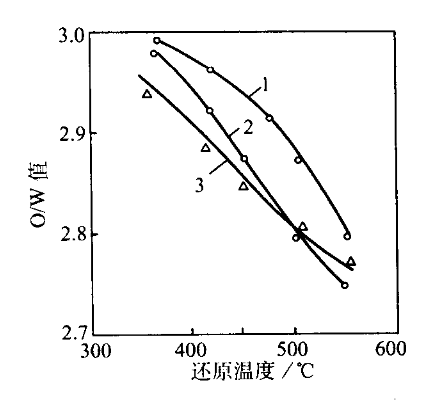


图 8.2-5　TBO 的 O/W 与还原温度和时间的关系

1—还原 20 min；2—还原 40 min；3—还原 60 min

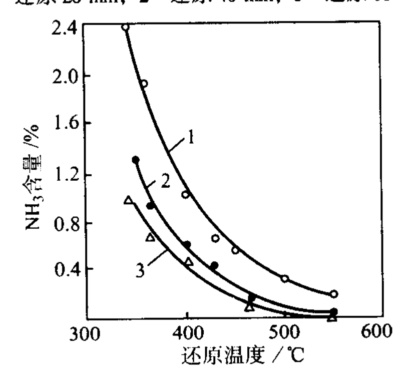


图 8.2-6　TBO 中氨含量与还原制度的关系

1—还原 20 min；2—还原 40 min；3—还原 60 min

表 8.2-9　TBO 的特性与还原温度的关系

还原温度/℃	颜色	松装密度/$g \cdot cm^{-3}$	O_2/%
390	蓝色，有黄色斑点	2.15	19.5
426	蓝色，黄白色亮点	2.15	18.9
434	蓝色，略带紫色	2.15	18.2
487	蓝色，带深紫色	2.16	18.1

1.1.4　钨酸

工业钨酸的制取，大致有下列 4 种方法：

① 加酸直接从正钨酸钠溶液中沉淀析出钨酸；

② 分解钨酸钙析出钨酸；

③ 分解正钨酸钠结晶析出钨酸；

④ 分解仲钨酸钠结晶析出钨酸。

1）加酸直接沉淀析出钨酸　将盐酸加入到 Na_2WO_4 溶液中，钨以 H_2WO_4 沉淀析出，其化学反应式为：

$$Na_2WO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl$$

添加盐酸的同时，一般要添加适量硝酸，其主要目的是降低 H_2WO_4 溶液度，促进 H_2WO_4 凝结和沉降，促进生成黄色钨酸，防止钨酸盐被还原等。生成的钨酸有 2 种类型：从热钨酸钠溶液中析出黄色钨酸，从冷钨酸钠溶液中析出白色胶状钨酸。黄色钨酸是一水合物，它在 70～188℃温度范围内是稳定的，在较高温度下将发生脱水现象而生成钨酐。白色胶状钨酸容易吸附溶液中的杂质，使 NaCl 洗去困难，从而妨碍 H_2WO_4 沉降，使操作过程复杂化。

2）分解钨酸钙析出钨酸　从 Na_2WO_4 溶液中先析出 $CaWO_4$ 沉淀，然后用热盐酸分解 $CaWO_4$ 沉淀便得到黄色钨酸，其化学反应式为：

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaWO_4 \downarrow + 2NaCl$$

$$Na_2WO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaWO_4 \downarrow + 2NaOH$$

$$CaWO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 \downarrow + CaCl_2$$

$CaWO_4$ 在水中的溶解度很小，并随温度的升高而降低，这有利于钨和杂质分离。

将 1.14～1.16 g/cm^3 的 Na_2WO_4 溶液注入沉淀反应槽中，充分搅拌，碱度调至 0.4～0.7 g/L，蒸气加热至 80℃，加入 1.20～1.25 g/cm^3 的 $CaCl_2$ 溶液，加入速度为 10 L/min。当溶液表面出现白色泡沫时，停止添加 $CaCl_2$ 溶液，将料浆煮沸 10～15 min。取母液 2～3 mL 于试管中，滴 4～5 滴饱和草酸铵溶液，当出现白色沉淀时，表示操作正常；取母液 4～5 mL，加入适量盐酸，并加入少量锌粒，待锌粒溶解后，若溶液呈淡蓝色，表示母液中有少量 WO_3 存在；当 WO_3 含量为 0.03～0.1 g/L 时，可停止沉淀操作，澄清溶液后并抽滤，一般用圆筒真空过滤机和吸滤器除去溶液得到钨酸。

3）分解正钨酸钠结晶析出钨酸 Na_2WO_4 溶液在真空容器中进行蒸发，蒸发温度为 75～85℃，蒸发浓缩到 Na_2WO_4 溶液中 500 g/L WO_3 为止。将热溶液送到水冷的转筒器表面上进行冷却，冷却到 25℃时便析出钨酸钠结晶，过滤后，Na_2WO_4 结晶与母液分离。母液重新进行蒸发，蒸发到溶液中有 70%以上的钨析出为止。母液中所剩余的钨以 H_2WO_4 或 Na_2WO_4 沉淀析出。

析出的 Na_2WO_4 结晶，它含有结晶水，它在 5℃时的溶解度为 30.6%，而 20℃则为 42.2%，100℃为 49.2%。温度高于 5℃时便生成含有 2 个结晶水的正钨酸钠结晶；温度低于 5℃时便生成含有 10 个结晶水的正钨酸钠结晶。为使 Na_2WO_4 晶体的纯度增高，可进行多次再结晶。

将 Na_2WO_4 晶体溶于水，加酸分解，使钨以 H_2WO_4 沉淀析出。

4）分解仲钨酸钠结晶析出钨酸 含 WO_3 120～200 g/L 浓度的 Na_2WO_4 溶液用盐酸中和大量析出仲钨酸钠结晶，其化学反应式为：

$$12Na_2WO_4 + 14HCl = Na_{10}W_{12}O_{41} + 14NaCl + 7H_2O$$

加酸中和作业是在带有搅拌器的橡胶衬里反应器中进行的，在不断搅拌的条件下慢速加酸便析出仲钨酸钠结晶。如果加酸速度过快便产生局部过酸现象，从而生成偏钨酸钠结晶（$Na_2W_4O_{13}$）。当 pH = 6.0～6.1 时，便生成仲钨酸钠结晶，而 pH = 2.8～3.0 时，便生成偏钨酸钠结晶。在冷溶液中析出带 28 个结晶水的仲钨酸钠（$5Na_2O\cdot12WO_3\cdot28H_2O$），在热溶液中（60～80℃）析出带有 25 个结晶水的仲钨酸钠结晶（$5Na_2O\cdot12WO_3\cdot25H_2O$）。

仲钨酸钠室温下在水中的溶解度不大，在 17℃时为 6.2%，偏钨酸钠（$Na_2W_4O_{13}$）室温下在水中的溶解度约为 85%，但偏钨酸钠很难分解，只有加入过量碱，并经过长时间煮沸，才能生成仲钨酸钠。

将仲钨酸钠结晶体溶于水，然后用盐酸处理，钨以 H_2WO_4 沉淀析出。

不管用哪种方法生产，钨酸的化学成分应该满足表 8.2-10 中所规定的技术要求。

表 8.2-10 钨酸的技术要求

杂质名称	化学成分/%	
	一级	二级
水分含量	7～15	7～15
氧化物（R_2O_3）含量（不大于）	0.01	0.02
氧化钙（CaO）含量（不大于）	0.01	0.02
钼（Mo）含量（不大于）	0.02	0.02
砷（As）含量（不大于）	0.02	0.02
磷（P）含量（不大于）	0.01	0.01
硫（S）含量（不大于）	0.02	0.02
氯化残渣（不大于）	0.10	0.15

1.2 金属钨粉生产

金属钨粉制取的主要方法有：氧化钨氢还原法、钨卤化物氢还原法、氧化钨或钨酸盐碳还原法、氧化钨或钨酸盐金属热还原法、熔盐电解法。

工业上最实用的方法是氧化钨氢还原法。钨卤化物（WCl_6、WF_6）氢还原可制取具有特种功能的钨粉，被逐渐推广应用，其他方法不适用于塑性钨的生产。

1.2.1 氧化钨氢还原法

（1）氧化钨的种类

在氧化钨中，能够稳定存在的有四种：①黄色氧化钨（α相）－WO_3；②蓝色氧化钨（β相）－$WO_{2.90}$；③紫色氧化钨（γ相）－$WO_{2.72}$；④褐色氧化钨（δ相）－WO_2。

在工业生产中，氧化钨的还原大都在管式炉中进行并控制舟中的装料层厚度。还原过程中，钨酸铵及后续各种氧化物的颗粒的尺寸等性能，对钨粉物性起到重要作用。

1）原料的形态特征 在钨粉及钨制品的生产中，铵钨青铜（ATB）的活性较大，图 8.2-7、图 8.2-8 和图8.2-9 表

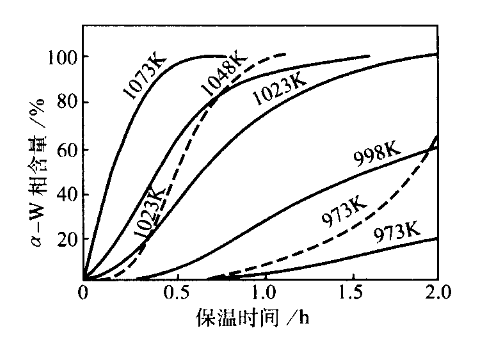


图 8.2-7 WO_3 的等温还原时保温时间与 α－W 含量的关系

虚线－干氢还原（露点 238 K）；实线－湿氢还原（露点 303 K）

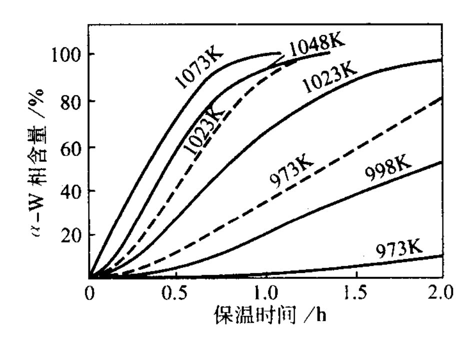


图 8.2-8 $WO_{2.9}$ 的等温还原时保温时间与 α－W 含量的关系

虚线－干氢还原（露点 238 K）；实线－湿氢还原（露点 303 K）

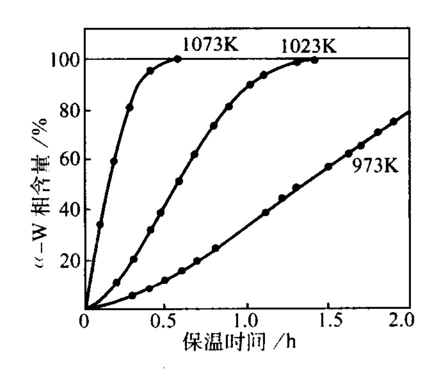


图 8.2-9 ATB 在干氢等温还原时保温时间与 α－W 含量的关系

明，ATB 的还原速度在一定温度下大于 WO_3 与 $WO_{2.9}$ 的还原速度，但这种趋势随温度的升高而缩小。WO_3 和 ATB 还原过程中物相变化过程很不相同，WO_3 干氢还原时，按 $WO_3 \rightarrow WO_{2.9} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha-W$ 顺序变化，中间不出现 β－W 相，但在湿氢还原时，在 920 K，出现 β－W 相，而 ATB 干氢还原时，其相变过程按下式进行：

$$ATB \rightarrow WO_{2.9} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha-W$$
$$\searrow \quad \searrow \quad \nearrow$$
$$\beta-W$$

2）还原气氛与氢气分压　在强还原气氛中直接还原仲钨酸铵（APT）时，还原过程不经过 WO_3 阶段，图 8.2-10 表示氢气分压对 WO_2 还原速率的影响。

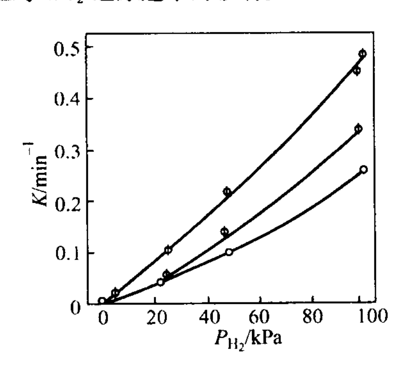


图 8.2-10　氢气分压对纯钨 WO_2（°）和掺杂钨 WO_2（·）还原速率的影响

还原剂：N_2-H_2 混合气体；

温度：1 173 K；上面两条曲线 P_{H_2O} = 1 820 Pa

3）料层厚度的影响　图 8.2-11 表明，料层厚度对还原过程起抑制作用。

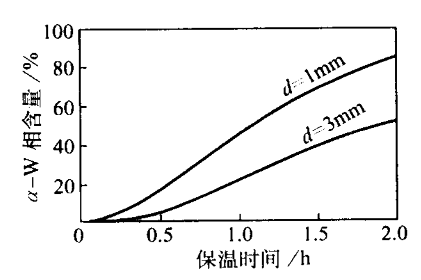


图 8.2-11　不同厚度的 $WO_{2.9}$ 压坯试样在湿氢（露点 303 K）中 998 K 还原的动力学曲线

4）氢气流速　由图 8.2-12 可见，氢气流速在还原开始阶段对还原速率有很大的影响。

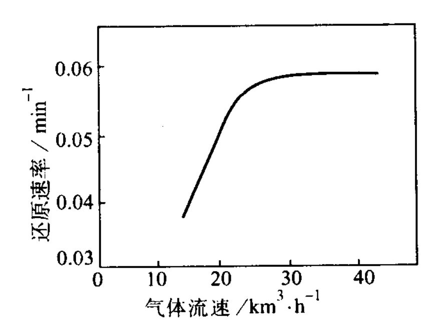


图 8.2-12　气体流速对 WO_3 还原速率的影响

还原剂：N_2 + 25% H_2；温度：1 073 K；装舟量：200 ~ 300 g

5）添加元素的影响　添加 Pd、Pt、Au、Os 对 WO_3－MoO_2 有催化作用。Au、Sb、Pd 强烈催化 $WO_{2.90}$－W 的还原。B、Al、V、Cr、Mn 及 H_3PO_4 则降低还原速度，表 8.2-11 表示了各种添加元素和物质对还原的影响。

表 8.2-11　金属添加剂对 WO_3 还原过程的影响

添加剂	Pd	Pt	Os	Hg	Al	Sn	Pb	Sb	Bi
还原开始温度/K	557	563	623	706	754	742	749	712	586
还原结束温度/K	1 041	1 052	1 067						

注：纯 WO_3 的开始还原温度为：703 K。

（2）影响钨粉粒度和纯度的因素

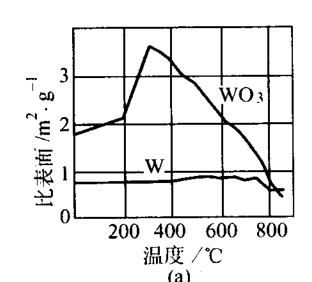
钨粉颗粒分为一次颗粒和二次颗粒度。一次颗粒即单一颗粒，是最初生成而相互分离而独立存在的颗粒；二次颗粒是两个或两个以上一次颗粒结合不易分离的聚积颗粒。

影响钨粉粒度和纯度的因素很多，下面将主要因素分析如下。

1）原料　制造钨粉的原料有钨酸（H_2WO_4）和仲钨酸铵（APT）。通过煅烧钨酸和仲钨酸铵得到 WO_3，也有直接将仲钨酸铵还原成钨粉。由于原料含杂质量及煅烧温度不同，得到的 WO_3 粒度亦不相同。由仲钨酸铵制得的 WO_3 颗粒呈棒状或针状，较粗而均匀，由钨酸制得的 WO_3 成不规则聚集，颗粒较细。

WO_3 粒度及其他性能对钨粉粒度的影响较复杂。一种情况是，在 700℃以下煅烧 H_2WO_4 时，煅烧温度较低，WO_3 颗粒较细；煅烧温度高，WO_3 变粗，但在还原这两种 WO_3 时，较细的 WO_3 还原的钨粉变粗与较粗的 WO_3 还原的钨粉粒度趋于一致，见图 8.2-13a。一种情况是在高于 700℃以上煅烧 H_2WO_4 时，所得 WO_3 颗粒很粗，但所得钨粉较细，比第一种情况较低温度煅烧制得的 WO_3 还原的钨粉还细，这说明相当粗的 WO_3 在还原过程中产生了碎化，见图 8.2-13b。

在 700℃以上温度煅烧 H_2WO_4 得到很粗的 WO_3，还原制得的钨粉也很粗。



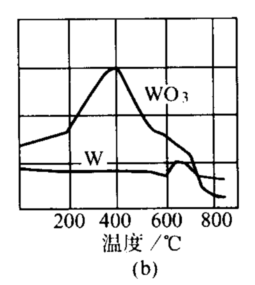


图 8.2-13　钨粉粒度与钨酸煅烧温度的关系

在还原过程中，有颗粒长大的条件，因而 WO_3 粒度对钨粉粒度不起关键作用，而还原过程中的中间产物对钨粉的粒度起到了关键作用。在第一阶段还原中，仲钨酸铵是单斜晶型［见表 8.2-12（仲钨酸铵及 WO_3 还原过程中产物的颗粒形貌特征）］，无论是 WO_3、$WO_{2.90}$、$WO_{2.72}$、WO_2 都是单斜晶型，但在 $WO_2 \rightarrow W$ 的过程中，晶型发生转变，变成立方晶型，此过程进行较慢，结果颗粒长大。因此，WO_2 的粒度对钨粉最终粒度影响最大。

通常所说的由粗颗粒的 WO_3 生产不出细颗粒的钨粉，只适于做二次颗粒，而不适于一次颗粒。

在同一条件下还原三种不同粒度的原料并测量钨粉的粒度，还原温度 900℃，还原时间 40 min，H_2 露点 －20.5℃，流速 25 L/min，还原前后粒度变化如表 8.2-13 所示。

表 8.2-12　APT、WO_3 还原过程产物的颗粒形貌特征

名称	分子式	晶系	颗粒形貌特征
仲钨酸铵	$5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot nH_2O$	正交 ($n=11$) 单斜 ($n=7.5$)	APT($n=11$)为针状体或棱柱体　APT($n=7.5$)为片状体　APT 晶体较粗大，不易形成聚集体，颗粒外形与晶型基本一致
黄色氧化钨	WO_3	三斜 单斜	低温煅烧得到的 WO_3 呈长条状微晶，高温煅烧得到的 WO_3 为球状晶粒，WO_3 粉末大都呈烧结状团粒，煅烧钨酸得到的团粒没有确定的几何形状，煅烧 APT 得到的团粒外形与 APT 晶粒外形相似
蓝色氧化钨	$WO_{2.90}$	单斜	一般呈团粒形态，由钨酸制得的蓝钨没有确定的几何形状，由 APT 制得的蓝钨外形与 APT 晶粒外形相似，具有明显的裂纹和孔隙
紫色氧化钨	$WO_{2.72}$	单斜	呈辐射状晶形或针状体
棕色氧化钨	WO_2	单斜	呈针状或晶须形态，易形成聚集体
钨粉	W	立方	依原料和还原条件不同，可能具有很不相同的形貌，结晶完善的立方体单晶，连生立方晶体，具有生长阶梯的粗粒晶体，甚至近球形晶粒。粒度愈细，团粒化倾向愈大，粒度愈粗，愈易呈散粒形式存在，钨粉颗粒的大小主要取决于 WO_2

表 8.2-13　还原前后粒度变化

测定方法		细颗粒 WO_3	粗颗粒 WO_3	粗颗粒仲钨酸铵
BET 法/$m^2\cdot g^{-1}$		12.5	2.9	0.35
钨粉粒度	费氏尔法/μm	0.55	1.44	2.68
	BET 法/μm	0.15	0.10	0.08
钨粉颜色		黑→灰		
钨粉流动性		坏→好		

注：费氏尔法反映二次颗粒大小；BET 法反映一次颗粒大小。

由上述实验结果可知，就钨粉二次颗粒比较，粗粒 WO_3 还原所得钨粉粗；但就一次颗粒而言，粗 WO_3 还原所得的钨粉反而细。主要原因在于 WO_3 粒度细，透气性不好；WO_3 粗粒度，透气性好。粗颗粒的 WO_3 水蒸气易排除，WO_3 的氧排除后，颗粒内部留下大量空隙，还原速度快，一次颗粒不致长大。而细颗粒 WO_3 还原后，水蒸气浓度增大，促使一次颗粒的长大。

2）水的影响　在 WO_3 或 APT 向钨粉还原过程中，钨粉颗粒的长大，用化学气相迁移长大机理、氧化－还原反应机理、沉积机理进行分析，水在其中均起了主导作用。水的来源有：原料中含有的水、反应生成的水、氢气中含有的水。

在生产过程中，要加速水蒸气的排除，抑制钨粉颗粒长大及降低钨粉氧含量及其他杂质含量。

3）杂质元素的影响　杂质元素和掺杂剂对钨粉颗粒的影响，可分为三种类型：

第一种类型以碱金属为代表，它们本身往往是氧的载体，延缓氧在粉末层的滞留时间，促进化学气相迁移，能够显著促使钨粉颗粒长大；

第二种类型以 Ca、Mg、Si 为代表，对钨粉颗粒的长大不起明显作用；

第三种类型以铝为代表，它们在钨晶粒表面生成稳定的氧化薄层，抑制钨粉颗粒的长大。

另外，钼在 WO_3 还原过程中可抑制钨粉颗粒的长大，因而使钨粉粒度变细。

4）氢气　氢气对钨粉颗粒的影响很大，其影响为：

① 氢气湿度　氢气湿度对钨粉颗粒长大有促进作用。

② 氢气流量　增大氢气流量有利于反应向还原方向进行，有利于排水蒸气使 WO_3 在低温充分还原，从而可制得细钨粉；氢气气流量小时，还原反应不能充分进行，钨粉的含氧量增大。

③ 通氢方向　通氢方向有逆氢和顺氢，氢气流动方向与物料运行方向相反为逆氢还原，相同为顺氢还原，逆氢还原较顺氢还原生产的钨粉细，工业生产中多采用逆氢还原。

④ 其他条件　还原温度、推舟速度和舟中料层厚度对钨粉颗粒的大小及钨的纯度有强烈的影响，还原温度高，舟中料层厚度有利于钨粉颗粒的长大。

（3）钨粉生产

1）牌号及用途　纯钨粉的牌号依据国家标准 GB/T 3458 规定为 FW－1、FW－2、FWP－1，其用途见表 8.2-14。

表 8.2-14　纯钨粉牌号及用途

牌　号	用　途
FW－1	生产纯钨条、纯钨板、钨合金等用原料
FW－2	生产触头合金、高比重合金等用原料
FWP－1	等离子喷涂材料

2）原料　制取纯钨粉起始原料有：钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵等。

3）纯钨粉生产工艺流程　依据对纯钨粉不同技术要求，通过不同途径和不同工艺条件，制取各种牌号和规格的纯钨粉见图 8.2-14。

4）设备　制取纯钨粉主要设备为焙解炉和还原炉。

① 焙解设备　回转管式电炉、马弗炉、多管式电炉都可作为焙解设备。目前，主要应用的设备是回转管式电炉、石英管电炉。其主要特点见表 8.2-15。

目前工业上最常用的焙解设备是回转管式电炉。

② 还原设备　用于钨粉生产的还原炉的种类较多，从炉管的数量分单管炉和多管炉，从炉管截面分有圆管炉和方

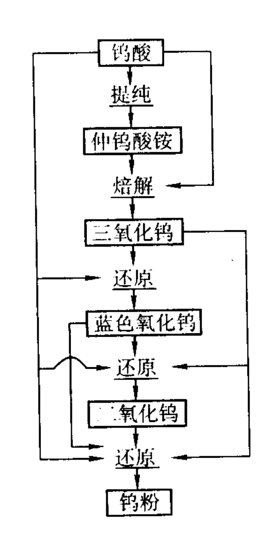


图 8.2-14　纯钨粉生产工艺流程示意图

表 8.2-15　焙解炉主要特点

类　型	特　点	应　用
石英管电炉	焙解出的 WO_3 颗粒分布较宽，杂质含量较低，对流动性较差的物料（如 H_2WO_4）焙解方便，但劳动强度大，产能低，WO_3 一致性差，运行成本高	钨酸及仲钨酸铵的焙解生产 WO_3
回转管炉	焙解出的 WO_3 一致性好，机械化程度高，产能高，运行成本低；但对流动性较差的物料适应性差，成品率较低	仲钨酸铵焙解生产 WO_3

管炉，从炉子的温区数来分有单温区炉和多温区炉，从加热方式来分有电加热和燃气加热，从炉管运动方式分有固定管炉和回转管炉等。但所有的钨还原炉应具备：有足够的炉温，能满足还原温度需要；在还原过程中能保证钨粉质量要求；能使氢气按工艺要求流通；能够进行连续生产，满足产能要求。

依据上述条件，钨还原常用的炉子主要有：多管式电炉、多管式燃气加热炉、马弗炉、钼丝炉等。其各炉型主要特点见表 8.2-16。

表 8.2-16　还原炉的主要特点

类　型	特　点	应　用
多管式电炉	工艺条件易控制，粉末粒度较细，分布较宽，舟皿耗量大，劳动强度大，炉管寿命 2 年左右	适用一、二次还原
多管式燃气炉	较电炉节能，加热快，冷却快，温度可控性好，舟皿耗量大	适用一、二次还原
回转管式电炉	机械化程度高，氢气利用率高，生产率高，物料损失大，造价高	多用于二阶段工艺的一次还原
马弗炉	耗电较少，生产率较高，粉末粒度分布较宽，上下温差较大，炉管寿命 5 年左右	多用于二阶段工艺的一次还原
钼丝炉	温度高，粒度粗，生产率高	用于一阶段工艺制取粗粒粉末

5）工艺制度

① 焙解制取 WO_3　钨酸（H_2WO_4）和仲钨酸铵（APT）焙解可生产三氧化钨，表 8.2-17 和表 8.2-18 分别为仲钨酸铵回转式电炉焙解和仲钨酸铵石英管电炉焙解制取 WO_3 工艺参数。

表 8.2-17　APT 回转管式电炉制取 WO_3 工艺参数

原料	炉管转速 /r·min^{-1}	产能/kg·h^{-1}	倾角/（°）	温度/℃	过筛网目
APT	5	25	3 ~ 7	650 ~ 700	80 ~ 100

表 8.2-18　APT 石英管电炉制取 WO_3 工艺参数

原料	投料温度/℃	每舟投料量 /kg	保温时间/h			降温时间 /h
			350℃	550℃	600℃	
APT	< 200	8	1	3	3	2

② 粗颗粒钨粉生产　平均粒度大于 8 μm 的粗颗粒钨粉通常在钼丝炉中，采用 WO_3 或 APT 一次还原的方法生产。生产中，采用 WO_3 为原料时，还原温度为 1 200℃，每舟装舟量为 1.5 ~ 1.8 kg，推舟速度为 30 min/舟，氢气流量为 2 m^3/h。

③ 中颗粒钨粉的生产　将费氏平均粒度在 1.5 ~ 8.0 μm 的钨粉界定为中颗粒钨粉，中颗粒钨粉一般采用二阶段还原法生产，一次还原的原料可采用仲钨酸铵、蓝色氧化钨、三氧化钨、偏钨酸铵等。经第一次氢还原制成 WO_2，适用的炉型有回转管式电炉、多管炉、四管马弗炉，其典型的工艺参数见表 8.2-19、表 8.2-20 和表 8.2-21。

表 8.2-19　回转管式电炉一次还原制取 WO_2 工艺参数

原料	氢气压力 /kPa	投料量 /kg·h^{-1}	倾角/（°）	炉管转速 /r·min^{-1}	温度/℃				
					一带	二带	三带	四带	五带
APT	> 3.3	50	2.5 ~ 3		740	760	780	800	820

表 8.2-20　四管马弗炉一次还原制取 WO_2 工艺参数

原料	装舟量 /kg	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气压力 /kPa	温度/℃		
				一带	二带	三带
WO_3	3.5 ~ 3.8	10	> 3.3	720	780	800
	3.5 ~ 4.0	10	> 3.3	750	780	800
	4.0 ~ 4.5	10	> 3.3	800	800	800

表 8.2-21　多管电炉一次还原工艺参数

炉型	舟皿尺寸/mm	装舟量 /g	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气		温度/℃				
				流量/m^3·h^{-1}	露点/K	一带	二带	三带	四带	五带
四管炉	300 × 60 × 50	210	15	0.6	< 263	650	650	650	650	650
九管炉	250 × 50 × 25	250 ~ 320	15 ~ 20	0.6 ~ 0.8	< 263	450	500	650	700	750

二次还原通常用多管炉或四管马弗炉进行，原料为WO_2，其典型工艺参数见表8.2-22。

表8.2-22 二次还原工艺参数

炉型	装舟量/kg	推舟速度/min·舟$^{-1}$	氢气压力/kPa	温度/℃				
				一带	二带	三带	四带	五带
四管马弗炉（四带）	3.5~3.6	15	>3.3	850	870	890	890	
四管马弗炉（三带）	2.5~3.0	15	>4.0	730	730	770		
十三管电炉（五带）	0.35~0.38	15	>3.3	750	750	860	890	900
十三管电炉（五带）	0.40~0.45	15	>3.3	730	750	880	880	900

中颗粒钨粉也有采用一阶段还原法生产的实例（见表8.2-23）。

表8.2-23 中颗粒钨粉一阶段直接还原工艺参数

炉型	装舟量/kg	推舟速度/min·舟$^{-1}$	氢气压力/kPa	温度/℃		
				一带	二带	三带
三带四管马弗炉	1.3~1.4	15	>7	723	800	860
	1.7~1.8	15	>7	750	840	890
	2.0~2.1	15	>6	800	850	900
	2.2~2.3	15	>5	830	880	910
	2.4~2.5	15	>5	880	900	920

④ 细颗粒及微细钨粉的生产 将费氏平均粒度小于1.5 μm的钨粉界定为细颗粒钨粉，细颗粒钨粉可通过表8.2-24所列的方法获得。

表8.2-24 细颗粒及微细颗粒钨粉生产方法

方法	工艺特点	钨粉粒度
顺氢还原法	氢气流动方向与舟皿推进方向相同	0.75~1.5 μm
低温还原法	温度低、装舟量少、氢气流量大和露点低	0.5~1.0 μm
反复氧化-氢还原法	将1.5~3.0 μm钨粉于723~753 K下通氧氧化得到0.3~0.5 μm的细粒氧化钨，再在923~1 023 K下进行低温氢还原	0.5~0.8 μm多次重复可达0.026 μm
机械活化法	APT或WO_3在球磨机中球磨后进行低温氢还原	0.2~1.5 μm（易自燃）
加铼细化法	采用铼酸掺杂黄钨或蓝钨，再在873~1 133 K下进行干氢还原	0.1~0.3 μm
冷冻干燥法	将APT或钨酸溶液快速冷冻后在真空下升华除水，最后在低于973 K下进行氢还原	<1 μm可达0.03~0.05 μm
胺钨盐还原法	将胺钨盐在约1 050 K下进行氢还原	0.015~0.03 μm

为制取细微钨粉，除可采用上表所示的不同方法外，原料种类也起着决定性作用。氢还原制得的钨粉的性能见表8.2-25。可以看出，用$W_{18}O_{49}$制得的钨粉不仅粒度细，而且粒度分布范围窄。

表8.2-25 不同氧化钨用氢还原制得钨粉的性能

氧化钨种类	粒度		粒度分布/%							
	费氏粒度/μm	BET比表面/$m^2·g^{-1}$	0~1	1~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~14	14~20
黄钨	1.68	0.193	4.1	10.4	68.7	6.6	2.6	1.2	3.4	3
蓝钨	1.43	0.606	13.0	15.5	46.3	13.7	4.1	4.1	2.9	0.4
紫钨	0.94	0.992	38.0	38.9	13.1	5.4	3.6	1	0	0

表8.2-26和表8.2-27为生产费氏平均粒度为1.0 μm±0.2 μm钨粉的工艺参数实例。

表8.2-26 一次还原工艺参数

炉型	装舟量/kg	推舟速度/min·舟$^{-1}$	氢气压力/kPa	温度/℃		
				一带	二带	三带
四管三带马弗炉	2.0~2.5	15	>4.0	600	630	650
	<2.0	15	>4.0	580	600	620

表8.2-27 二次还原工艺参数

炉型	装舟量/kg	推舟速度/min·舟$^{-1}$	氢气压力/kPa	温度/℃				
				一带	二带	三带	四带	五带
十三管还原炉	0.16~0.20	15	>5.0	800	850	880	880	880
	0.1~0.13		>5.0	720	750	760	760	760

⑤ 粗钨粉 粗碳化钨是制取粗硬质合金的主要原料，而粗钨粉的生产又是保证粗碳化钨的关键，因此，对于粗钨粉的制取十分重要。

粗钨粉的制取通常的工艺是在还原过程中以提高还原温度、延长还原时间、增加装舟量和调节氢气中含水量来获得。其中还原温度在很大程度上决定钨粉的粒度，温度越高，氧化钨的升华越明显，在水汽存在的条件下通过气相迁移和氧化-还原过程也加剧，从而促使粉末长粗；在高温下进行钨粉还原可影响还原的历程，产生极易挥发的氧化钨的水合物，也使钨粉长粗；高温下钨粉颗粒的烧结-再结晶作用明显，使钨粉易于结块而形成二次颗粒。氢气对还原钨粉粒度的影响，主要取决于氢气中的含水量，还原过程中由氢气本身的含水及反应所产生的大量水汽，能与氧化钨作用而产生大量的水合物，通过气相迁移和氧化-还原而使钨粉颗粒长大，增大氢气湿度和减小供氢流量来增加还原炉管中水汽的分压，促使钨粉颗粒长粗。

但是这些工艺因素条件的得到往往受到种种限制，添加

碱金属的方法可以有效地解决这一问题。碱金属的氧化物，在低温下能与钨或钨的氧化物形成 M_xW_yO 的大晶体，在高温下 M_xW_yO 挥发至气相中并且分离出来，分离出来的钨氧化物再度被还原，沉积在已还原好的钨粉颗粒表面上。从而促使钨粉颗粒的长大。

(4) 掺杂和合金钨粉的生产

1) 牌号及用途 掺杂和合金钨粉的牌号及用途见表8.2-28。

表 8.2-28 掺杂和合金钨粉的类型和用途

类别	牌号	掺杂或合金化元素	用途
钨铝粉	WAl	K、Si、Al	生产抗下垂钨丝等
钨钍粉	WTh	Th	生产电子管灯丝、特殊灯管电极和电弧焊电极等
	WZ	K、Si、Th	生产耐振钨丝等
钨铈粉	WCe	Ce	生产电弧焊电极和特殊灯管电极等
钨铼粉	WRe	Re	生产热电偶、特殊灯管灯丝、打印针、X射线阳极靶和核燃料储存器等
	WAl－Re	K、Si、Al、Re	生产特殊灯管灯丝和色谱仪热导丝等
钨钼粉	WMo	Mo	生产线切割材料、电子管热丝材料和玻璃封接引出线等

2) 工艺流程 掺杂钨和合金钨粉的主要方法及工艺流程见图8.2-15。但除了图上所列出的方法外，还有其他掺杂及配合方法，如：复式化合物共还原法、液－液掺杂共结晶法等。

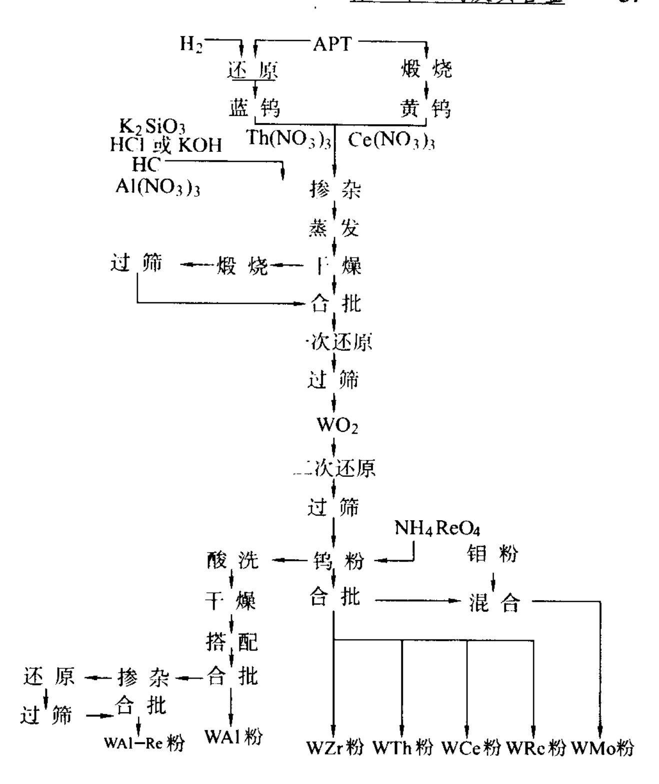


图 8.2-15 掺杂钨和合金钨粉的生产工艺流程

3) 原料 供掺杂和合金钨粉生产的原料主要有：仲钨酸铵、蓝氧化钨、三氧化钨、二氧化钨、钨粉等。对于掺杂钨生产，多采用蓝色氧化钨。由于蓝色氧化钨孔隙较大、裂纹较多，而且活性大，因而适合于掺杂钨粉的生产。工业上蓝钨的生产通常采用仲钨酸铵氢还原法，但也有采用三氧化钨氢还原生产蓝钨的实例。表8.2-29为由APT制取蓝钨的工艺参数实例。

表 8.2-29 APT 氢还原制取蓝钨工艺参数

炉型	装舟量 /g	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气压力 /kPa	温度/℃				
				一带	二带	三带	四带	五带
十三管还原炉	500	15	1.5～2.0	300～320	350～360	400～420	450～460	300～290

4) 设备 掺杂和合金钨粉生产的主要设备为掺杂、混合、还原等设备，其中掺杂设备主要为湿法掺杂釜和喷雾掺杂真空干燥机、喷雾干燥塔等，混合设备主要有双锥型混合机。

5) 工艺制度

① W－Si－Al－K (WAl) 粉 表8.2-30是有代表性的钨铝粉的配方，其中配方－Ⅲ和配方－Ⅳ中Co的作用是改善WAl丝的加工性能。

表 8.2-30 钨铝粉掺杂剂配方 %

配方组成	Ⅰ (钨为基准)	Ⅱ (钨为基准)	Ⅲ (WO_3 为基准)	Ⅳ (WO_3 为基准)
SiO_2	0.20	0.40	0.40	0.4
K_2O	0.30	0.45	0.55 KCl	0.3 KCl 0.2 NaCl
Al_2O_3	0.02	0.03	0.10	0.05
Co			0.01～0.03	0.03Fe_2O_3

掺杂方法通常有润湿法和喷雾法两种。

润湿法：在不断搅拌下，将蓝钨或黄钨逐步加入盛于蒸发锅内的硅酸钾和氯化钾水溶液中。加入稀盐酸将pH值调至3～4后，在缓慢加入硝酸铝溶液。蒸发至干后移入烘箱烘干 (393～473 K)。过筛 (80～100目)，湿料，合批后的灯泡钨丝用掺杂氧化钨半成品应符合下列技术要求 (%)：SiO_2 0.35～0.45；Al_2O_3 0.025～0.035；Fe_2O_3 < 0.005；CaO < 0.002；NH_3 0.3～0.9；K_2O 0.4～0.5；Mo < 0.02。

喷雾法：在搅拌锅内，将硅酸钾溶液通过喷雾瓶以细雾状喷入加热至353～363 K氧化钨上。待粉料基本蒸干，再喷入硝酸铝溶液，最后进行烘干、混料和过筛。

还原掺杂钨粉通常采用两阶段氢气还原法，先将掺杂蓝钨或掺杂三氧化钨还原成 WO_2，再将 WO_2 还原成掺杂钨粉。表8.2-31列出WAl粉还原工艺制度实例。

掺杂钨粉要求具有最佳的粒度组成，为此，有时采用两种不同的还原制度制取两种不同粒度和粒度组成的钨粉，以供搭配混合。

酸洗：掺杂钨粉一般采用约5%的氢氟酸进行酸洗，也可采用盐酸进行预洗涤。酸洗钨粉用水洗涤和真空干燥后可直接送去压制成形，但必要时要在800℃下用氢再还原一次。

② 钨钍、钨铈粉 钨钍和钨铈粉的制取由掺杂和还原两个主要工序组成。掺杂剂通常采用硝酸钍和硝酸亚铈，利用润湿法和喷雾法进行掺杂。表8.2-32列出钨钍和钨铈粉的还原工艺参数。

表 8.2-31 钨铝粉还原工艺参数

还原炉	舟皿尺寸 /mm	装舟量 /g	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气		温度/℃				
				流量 /$m^3 \cdot h^{-1}$	露点 /℃	一带	二带	三带	四带	五带
第一阶段还原										
四管炉	300×60×50	180	15	0.6	< -15	500	640	640	650	550
九管炉	250×50×25	250×320	20	0.6~0.8	< -15	500	600	650	650	550
第二阶段还原										
十一管炉	250×40×35	200	15	0.8~1.0	< -20	550	750	780	780	630
十三管炉	250×50×50	300	30	0.8~1.0	< -20	680	780	860	860	740

表 8.2-32 钨钍和钨铈粉还原的工艺参数

牌号	还原炉	舟皿尺寸 /mm	装舟量 /g	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气		温度℃				
					流量 /$m^3 \cdot h^{-1}$	露点 /℃	一带	二带	三带	四带	五带
第一阶段还原											
WTh WCe	四管炉	300×60×50	180	15	0.5	< -15	440	690	690	640	520
	九管炉	250×50×25	230~180	15	0.6~0.8	< -15	440	520	520	640	520
	九管炉	250×50×25	300~350	20	0.6~0.8	< -15	500	600	680	680	680
第二阶段还原											
WTh	四管炉	300×60×65	200	30	0.8~1.0	< -15	640	870	870	820	720
WTh	九管炉	250×50×25	260~280	40	0.8~1.0	< -20	640	740	820	820	720
WCe	十三管炉	250×50×50	300~350	35	0.8~1.0	< -20	1 246	800	880	880	750

③ WZ粉的生产 WZ粉也是一种钨钍粉，不同的是掺杂配方中除钍外，尚有硅、铝、钾掺杂剂。表8.2-33中列出WZ粉的掺杂剂配方。配方Ⅰ和Ⅱ用于黄钨干加料，先加硅酸钾溶液，烘干、混匀、过筛后，在673~903 K下还原成WO_2。WO_2过筛后置于专用加料锅内喷入0.5%的硝酸钍溶液。蒸干后，再在电炉内于423~433 K下烘4~5 h。配方Ⅲ用于蓝钨湿加料。蓝钨与水按2:1比例调成浆后，依次喷入硅酸钾、硝酸铝和硝酸钍溶液。蒸干和焙烘后还原成钨粉，最后再用氢氟酸和盐酸进行酸洗。

表 8.2-33 WZ粉掺杂剂配方 %

配方组成	Ⅰ（W为基准）	Ⅱ（W为基准）	Ⅲ（WO_3为基准）
SiO_2	0.3	0.4	0.4
K_2O	0.45	0.3	0.55 KCl
Al_2O_3			0.03~0.05
ThO_2	0.3	1.0	1~2

④ 钨-铼粉的生产 钨铼粉分纯钨铼粉（WRe）和掺杂钨铼粉（Wal-Re）两类。它们可通过多种途径制得，但实际中广泛采用的是钨粉或掺杂钨粉的高铼酸铵溶液混合法。该法包括掺杂和还原两个主要工序，掺杂是将纯钨粉或掺杂钨粉加入不断搅拌下的弱碱性高铼酸铵溶液中，粉末经干燥、过筛和混合后装舟，在管式炉中进行氢还原。还原时采用250℃保温1 h、500℃保温1 h和800℃保温2 h的三阶段还原工艺，或采用400℃及800℃（或更高）的两阶段还原工艺。为了提高钨铼粉质量，可以附加采用酸洗工艺，用HCl和HF洗涤钨铼粉末。

对于含Re较高的WRe合金粉可采用W粉与Re粉直接混合或氧化钨（钨粉）与高铼酸铵混合-还原的方法生产。

⑤ 钨钼合金粉的生产 钨钼粉可采用钨钼粉末混合法或预先合金化粉末法制取。目前，国内均采用粉末混合法。由于钨钼密度差异大，必须保证混料均匀。通常，混料时间不少于24 h。

⑥ W-Cu合金粉的复式化合物-共还原法生产 钨-铜合金粉通常采用机械混合法生产，为得到高均匀混合的W-Cu合金粉，可采用复式化合物-共还原法生产。

其原理为：$(NH_4)_2WO_4 + Cu(NO_3)_2 \longrightarrow CuWO_4 + 2NH_4NO_3$

$CuWO_4$经水洗、干燥后，进行氢还原。

$CuWO_4 + 4H_2 = WCu + 4H_2O$

这种钨铜合金粉为包覆状，其性能优良。

1.2.2 氯化钨氢还原法

氯化钨氢还原的总反应式可表示为：$WCl_n + (n/2)H_2 \longrightarrow W + nHCl$

氯化钨氢气还原的特点是存在多种低价的氯化物，并伴生一系列分解反应和歧化反应，六氯化钨氢还原过程反应为：

$WCl_6(g) + 3H_2 \longrightarrow W + 6HCl(g)$

$\Delta G^\circ = 33\ 453\ J - 364.6T$

$\Delta G^\circ_{800} = -258.2\ (kJ/mol)$

该方法可制取颗粒均匀的超细钨粉。

1.2.3 钨粉的其他生产方法

1）熔盐电解法制取钨粉或三氧化钨 利用钨废料阳极进行熔盐电解精练，生产高纯钨粉可采用多种类型的电解质组成，以氯化物-氟化物体系为最佳。钨废料阳极熔盐电解工艺流程示于图8.2-16。

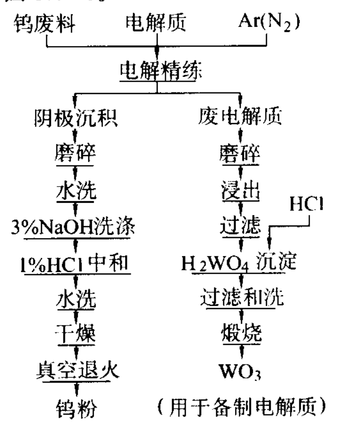


图 8.2-16 熔盐电解法处理钨废料制取钨粉的工艺流程

2）碳还原法制取钨粉　将 WO_3 与碳的混合物加热至750℃以上时，产生下列反应：

$$\begin{array}{l} WO_3 + 3CO \longrightarrow W + 3CO_2 \\ \underline{3\ (CO_2 + C \longrightarrow 2CO)} \\ WO_3 + 3C \longrightarrow W + 3CO \end{array}$$

实际上，上述还原反应也可能经过中间氧化物阶段：

$WO_3 + 0.1CO \longrightarrow WO_{2.90} + 0.1CO_2$

$WO_{2.90} + 0.18CO \longrightarrow WO_{2.72} + 0.18CO_2$

$WO_{2.72} + 0.72CO \longrightarrow WO_2 + 0.72CO_2$

$WO_2 + 2CO \longrightarrow W + 2CO_2$

WO_3 碳还原的工艺制度见表 8.2-34，钨粉粒度与还原温度和配碳量的关系见表 8.2-35。

表 8.2-34　WO_3 碳还原工艺制度

类别	还原设备	舟皿尺寸/mm	装舟量/kg	推舟速度/min·舟$^{-1}$	还原温度/K
细颗粒	石墨管电炉	330×120×93	<2.0	10	1 723~1 773
中颗粒	石墨管电炉	330×120×93	2.5~3.0	10	2 023~2 073
中颗粒	石墨管电炉	330×120×93	3.5	10	2 073~2 173

表 8.2-35　钨粉粒度与还原温度和配碳量的关系

配碳量/%	还原温度/K	松装密度/g·cm^{-3}
15~16	1 723~1 773	2.0~2.5
12~13	1 973~2 073	3.0~4.0
12~13	2 073~2 173	4.0~4.5

1.2.4　钨粉的质量控制

钨粉及其合金粉末的质量包括化学成分和物理性能两个方面。化学成分和物理性能应依据粉末所制成的最终产品功能要求进行设计，能够满足一流功能要求的钨及其合金粉为优质产品。

在工业化生产中，金属钨及其合金粉的质量主要控制如下几个方面：

1）控制原料氧化钨或仲钨酸铵的纯度、物理性能，钨及其合金粉的生产全过程实行封闭式，清洁化运行。操作区域内环境达到 GB 3095—1996《大气环境质量标准》一级标准日平均数值要求，保证设备和工艺不污染原料、中间产物和成品粉末，保证钨及其合金粉的化学成分和杂质含量方面的技术要求。

2）按钨及其合金粉应保证的性能要求，制订科学先进的工艺制度或采用特定的工艺方法，保证粉末的物理性能方面的要求。提倡采用自动化程度高的先进设备，保证钨及其合金粉的质量稳定。

3）通过对钨及其合金粉的进一步处理，如酸洗、分级、制粒、表面活化与纯化、粉末热处理等，使金属钨粉的物理性能到更高功能的要求。表 8.2-36 列出了钨粉生产过程中容易出现的质量问题及解决办法的实例。

表 8.2-36　金属钨及其合金粉易出现的质量问题

质量问题	现象	主要原因	解决办法
化学成分不合格	Fe、Ni、Si、Ca、Al、Mg、C 等杂质元素超标准；化学成分偏析；杂质超标准；掺杂及合金化元素达不到规定要求	原料不合格，舟皿和炉管表层脱落，操作环境和过程清洁生产不好 原料化学成分偏析，局部物料被污染 原料杂质超标，过程中严重污染 掺杂及合金化元素在过程中损失	及时清理炉管并修整舟皿，并对舟皿进行缓蚀处理加强清洁生产管理；保证原料化学成分的一致性；细网目过筛，并及时更换筛网；经计算后，按损失系数加入
还原不完全	舟皿底部及边角处有没还原好的氧化物	还原温度低，氢气流量小，炉内水蒸气分压高，料层过厚	刮下氧化粉末或整舟返回，重新还原，增大氢气流量和温度，控制氢气中水分
表面氧化	表面有一层紫色或褐色粉末	空气进入炉管，氢气温度大	炉门封闭、系统修复、减小氢气中水分，适当增大冷却端冷却水
物理性能不稳定	粒度不稳定，粒度不成正态分布；流动性不好；板结成块	原料物理性能不稳定，工艺制度及条件波动，粉末包装不好，存放处湿度大	工艺制度的一致性加强，保证原料物理性能稳定，进行粒度分级与合理搭配

工业上通用的钨及其合金粉的平均费氏粒度主要在 1~10 μm 范围内。

各种类型的钨合金粉粒度特性见表 8.2-37。

表 8.2-37　各类型钨粉的粒度特性

钨粉类型	松装密度/g·cm^{-3}	显微分析/μm 颗粒/% 0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5	平均粒径①/μm
钨铝	2.15	44	35	14	3	2	3	4~6.5
钨钍（1.5%ThO_2）	—	77	18	4	1	—	—	1.2~1.8
纯钨	1.2	90	8	2	—	—	—	0.8~1.5
纯钨	1.8~2.5	65	30	5	—	—	—	1.5~2.0
纯钨	2.5	42	30	20	4	2	2	2.5~4.5

①　根据 T-3 型仪（勃里仪）测得的表面积计算所得。

表 8.2-38 和表 8.2-39 为中国某公司钨粉部分技术要求。

表 8.2-38　钨粉规格

型号	费氏平均粒度/μm	松装密度/g·cm^{-3}	含氧量/%
05	0.51~1.00	1.7~2.5	≤0.4
10	1.01~1.50	2.0~2.8	≤0.3
15	1.51~2.00	2.2~3.0	≤0.3
20	2.01~3.00	2.6~3.5	≤0.25
30	3.01~4.00	3.2~4.2	≤0.25
40	4.01~5.50	3.8~4.8	≤0.25
55	5.51~7.00	4.0~5.2	≤0.20
70	7.01~15.00	4.2~5.5	≤0.20
150	15.01~25.00	4.5~6.5	≤0.10

表 8.2-39　钨粉的杂质含量

杂质元素	含量/% ≤ FW-1	FW-2
Pb	0.000 1	0.001
Bi	0.000 1	0.001
Sn	0.000 1	0.001
Sb	0.001	0.001
As	0.001	0.002
Mn	0.001	0.001
Mo	0.01	0.05
Fe	0.005	0.01

续表 8.2-39

杂质元素	含量/% ≤	
	FW-1	FW-2
Al	0.001	0.002 5
Ni	0.002	0.003
Mg	0.001	0.001
Cr	0.002	0.003
Ca	0.001 5	0.01
Si	0.002	0.005
Na	0.003	0.006
K	0.001	0.002
P	0.001	0.005

1.3 钨的粉末冶金

1.3.1 成形

成形是粉末冶金过程的重要工序，使金属粉末具有一定形状、尺寸、孔隙度和强度压块的工艺过程。粉末成形分为普通压模成形和特殊成形两大类，其基本工艺方法有：①普通压模成形；②等静压成形；③粉末轧制成形；④挤压成形；⑤喷射成形；⑥粉浆浇注成形；⑦粉末注射成形；⑧爆炸成形。

（1）钨粉及其合金粉末普通压模成形工业实践

工业上的普通压模成形即为钢模压制成形。

钨粉及其合金粉末在压制前要进行预处理，如进行粒度搭配，加入润滑剂和其他合金元素等。

1）粉末的预处理　粉末在成形前需要进行预处理，预处理的主要内容是粉末消应力退火、混合、筛分、造粒等，其中对于钨及其合金粉末最重要的内容是混合。

混合的目的主要是使粉末物理性能更加一致，富集性杂质均化，进行颗粒搭配，加入其他不同元素粉末，加入黏结剂或润滑剂等。

混合通常是指一种粉末不同批次或物理性能的粉末及二种以上不同成份的粉末混合均匀的过程。混合的方法基本上有两种：机械法和化学法。在粉末混合中使用最广泛的是机械法，机械法又分干混和湿混两种。干混法又分一般干混和保护性干混，保护性干混是抽真空，冲惰性气体及其他保护气体如氮气等。湿混所加的介质常为酒精、汽油、丙酮、水等，对湿混使用的介质，要求不与粉末发生化学反应，沸点低而易挥发，无毒性，来源广泛而成本低等。

粉末机械混合的均匀程度取决于粉末的物理性质、混合设备、混合工艺（装料量、球料比、时间和转速）等。

在通常情况下，钨及钨合金采用干法混合，混合和加入润滑剂在同一混料器内进行。

① 设备　混合设备有多种多样的，主要由球磨机和混合器两种。如球磨机、棒磨机、螺旋混合器、双锥形混合器、V形混合器、三维混合器等。

② 工艺制度　对于纯钨和大部分钨合金（如 WAl 等）粉的压制，加入的润滑剂多为酒精甘油混合液，酒精和甘油技术要求执行 GB/T 678—2002，GB/T 687—1994 标准规范。

表8.2-40 列出了纯钨粉加入混合润滑剂的工艺制度实例。

表 8.2-40　W-1粉混合加润滑剂工艺制度

筒体容积 /mm	混料量 /kg·筒$^{-1}$	筒体转速 /r·min^{-1}	酒精：甘油（体积比）	润滑剂加入量/%	混合时间 /min	过筛网目 /目
ϕ600×800	50	41	1:1	0.3~0.5	40~120	-80

2）钢模压制成形

钢模压制是普通压模成形的主要方法，主要设备为压力机和压模，压力机有机械式、液压式、机械-液压组合式。压模的种类很多，对于钨钼生产，主要是可拆组合式，压坯形状主要为条、块等。

① 设备

ⅰ）液压机　钨及钨合金钢模压制主要采用液压机，液压机的种类和规格很好，有多种型号的单向自动压力机和双向汇压力机，液压机的制造技术已十分先进，自动化程度越来越高。

ⅱ）压模　压模的种类有很多，有自动压模、可拆式手动压模，钨及合金条块的生产主要为可拆式手动压模，常用压模材质为碳素工具钢 T_8、T_{10}、T_{12} 及合金工具钢 CrMn、CrWMn、Cr_{12}MoV 等，热处理硬度在 HRC60 以上，模具内壁表面光洁度为 9 以上，配合间隙为 0.03~0.05 mm。

② 工艺制度　钨及其合金压坯的压制与产品的牌号及润滑条件有关，一般压制压力在 100~600 MPa 范围，表 8.2-41 为 W_1、W_2、WAl、WTh 钢模压制工艺条件。

表 8.2-41　钨及合金粉钢模压制工艺制度实例

牌号	规格 /mm	单重 /g	压制压力 /MPa	保压时间 /s	卸压时间 /s
W-1、W-2	12×12×400	700	300~350	30	20~30
WAl	12×12×400	700	250~300	30	20~30
WTh	12×12×400	700	400~450	30	20~30

注：单根的重量。

3）压坯质量控制　钢模压制压坯可能出现的缺陷、现象、产生原因及解决办法列于表 8.2-42。

表 8.2-42　钢模压制可能出现的质量问题及解决办法

缺　陷	现　象	产生原因	解决办法
分层	严重分层、局部分层、劈头	粉末细而氧化 压制压力过大 粉末潮湿或成形剂混合不均 压模装配不良，压机上冲头不平 装粉、布粉不均	钨粉防氧化包装 做压力试验，确定合理的压力 保证适当的粉末干湿程度，改进成形剂的均匀分布 均布粉末
裂纹	对角裂纹、不规则裂纹	压机侧压力不足或侧压先退 压制压力过大 粉末成形性差，如氧化等	保证侧压 保证压制保压时间，均布粉末
断条	断　条	压力过小，强度低 布粉不均匀，坯条局部强度过低	按试验压力压制 均布粉末
粘模、掉边、掉角	粘模、掉边掉角	粉末太潮湿，成形剂分布不均 模壁不干净 取放坯条时手指碰撞	每压一次清理模具一次 保证适当的粉末干湿程度，改进成形剂的均匀分布 粉末干燥放置
尺寸超差	规格超差、锥度超差	连续生产时，模壁生热黏粉，使模壁脏化而增大摩擦力 模具结构不严密，跑粉严重 布粉不均匀 上冲头不平或模具位置不正确	模具压制按定额进行 调整模具间隙 均布粉末

（2）钨粉及其合金粉末特殊成形工业实践

1）冷等静压制成形　压坯尺寸较小，外形较简单的钨及合金粉冶金制品，可以用钢模压制生产，但大规格，形状复杂的压坯普通钢模是较难成形的，宜采用等静压及其他方法成形。

冷等静压是借助于高压泵的作用把流体介质（气体或液体）压入耐高压的钢体密封容器内，高压流体的静压力直接作用在弹性模套内的粉末上，粉末体在同一时间内在各个方向上均衡地受压而获得密度分布均匀和强度较高的压坯。

冷等静压制的压制工艺制度的选择，依据压制粉末的牌号、形状、规格等的不同而确定，表 8.2-43 为 W_1、W_2、WAl、WTh 等静压制工艺条件。

压坯可能出现的缺陷、现象、产生原因及解决办法列于表 8.2-44。

表 8.2-43　钨及钨合金粉等静压制工艺制度实例

牌　号	规格/mm	单重/g	升压速度 /MPa·min⁻¹	工作/MPa	保压时间/min	卸压时间 /min
W-1、W-2	ϕ20×600	2 000~2 200	4~5	200~220	10~15	2~3
WAl	ϕ20×600	2 000~2 200	4~5	180~200	10~15	2~3
WTh	ϕ20×600	2 000×2 200	4~5	250~300	15~20	2~3

表 8.2-44　等静压制可能出现的质量问题及解决办法

缺　陷	现　象	产生原因	解决办法
断条	一根压坯断成两节或多节、头部掉下一块或一片	粉末潮湿 装料不均匀 头部装料过松 胶塞与粉末之间过渡处理不好 软模漏液	压制前对粉末进行远红外干燥处理 均匀装粉 封口塞与粉末之间加过渡垫 对软模进行压力检漏，封口处严格检查是否封紧
脏化	表面严重被粘污和浸污； 表面粘有其他粉末	操作不规范，接触油污等 软模内壁不干净，其他粉末粘在压坯上	软模进行压力检漏，封口处严格检查 严格执行标准化操作 软模内壁进行严格的清洁处理
裂纹、分层	不规则裂纹 异形制品过渡面裂纹	粉末内加有异物 异形压坯装料时各部位装料不均	粉末严格过筛 均匀装料，并检查各处装粉密度是否一致
粘模	压坯出模时粘于模上，脱模困难	压模内壁不光洁 压制时排气不均	钢芯要有足够小的粗糙度 封口处排气处理要紧而活
尺寸较差	规格超差 异形件尺寸超差	工艺计算错误 压制工艺不准	严格进行工艺计算 保证压制工艺

2）热等静压制　将粉末压坯或把装入特制容器内的粉末体（称粉末包套）置入热等静压机高压容器中，施以高温和高压，使这些粉末体被压制和烧结成致密零件或材料的过程称为热等静压制。粉末体（粉末压坯或包套内的粉末）在等静压高压容器内同一时间受到高温和高压的联合作用，强化了压制和烧结过程，降低了制品的烧结温度，改善了制品的晶粒结构，清除了材料内部颗粒间的缺陷和孔隙，提高了材料的致密度和强度。

热等静压是消除制品内部残存微量孔隙和提高制品相对密度的有效方法。目前已有许多金属粉末或非金属粉末采用热等静压法制得接近理论密度的制品。

通过热等静压生产的钨钼制品较普通热压生产的制品密度要大得多（见表 8.2-45 和表 8.2-46），热等静压法可生产晶粒比较细的难熔金属制品和熔点相差较悬殊的层叠复合材料。

表 8.2-45　热等静压生产的钨钼材料的密度

名　称	压制温度/℃	压制压力/MPa	相对密度/%
钨（W）	1 650~1 750	100	99.80
钼（Mo）	1 350	100	99.90

表 8.2-46　热等静压法与热压法生产的钨钼制品密度比较

名称	压制温度/℃		压制压力/MPa		相对密度/%	
	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法
钼	1 350	1 700	99.4	28	99.80	90.00
钨	1 485~1 590	2 100~2 200	70~140	28	99.00	96~98.00

从 20 世纪 50 年代以来，热等静压法在制取钨及钨合金喷嘴、陶瓷及金属复合材料，金属陶瓷硬质合金，钨-钼复合材料，有毒物质及放射性材料等方面得到广泛应用。热等静压技术已为提高粉末冶金制品性能及压制-烧结大型复杂形状制品的先进技术。

3）粉末轧制成形　将金属粉末通过一个特制的漏斗喂入转动的轧辊缝中，即可轧制出具有一定厚度、宽度，有一定强度的板带坯料。这些坯料经烧结处理，再经压力加工及热处理等工序，制成具有一定致密度和其他力学和电学性能的材料。

用粉末轧制法可生产双层粉末冶金制品如 W-Ag、W-Cu 等假合金材料及 W-Ag、W-Cu、Mo-Ag、Mo-Cu 双金属材料。

4）粉末挤压成形　粉末挤压成形是指粉末体或者粉末压坯在压力的作用下，通过规定的挤压模嘴挤成坯块或制品的一种成形方法。

按照挤压条件的不同，可分成冷挤法和热挤法。粉末冷挤压是把金属粉末与一定量的有机黏结剂混合在较低的温度下（40~200℃）挤压成坯块。所以，通常又将粉末冷挤法称为增塑粉末挤压成形。挤压坯块经过干燥、预烧和烧结便制成粉末冶金制品。粉末热挤是指金属粉末压坯或粉末装入包套内加热在较高温度下压挤。热挤法能够制取形状复杂、性能优良的制品和材料。

粉末挤压成形技术在粉末冶金中的应用已十分广泛，钨合金管材的生产最早就是用挤压法生产的。目前，在钨、钼

高温过滤材料，硅化钼加热元件等生产多采用粉末挤压技术。

5）喷射成形　喷射成形是将喷射沉积与成形技术结合一起进行加工金属或合金成半成品或成品的新工艺。它是将雾化液态微粒先沉积为预成形实体，然后进行各种形式冷热加工成板、带、棒、管材。

喷射成形是借助气体介质的压力或离心力将雾状液态微粒流连续均匀的充填入特殊设计加工的衬底模腔内，冷凝沉积后形成所要求的预成形坯块，沉积物是具有细晶或准晶结构和各向同性的材料。控制沉积物的冷却速度还可以制得非晶态物质。

6）粉末注射成形　粉末注射成形是粉末冶金技术同塑料注射成形技术相结合的一项新工艺，其过程是将粉末与热塑性材料（如聚苯乙烯）均匀混合使成为具有良好流动性能（在一定温度条件下）的流态物质，而后把这种流态物在注射成形机上经一定的温度和压力，注入模具内成形。通常粉末注射成形零件经一次烧结后，制品的相对密度可达95%以上，线收缩率达15%～25%，而后根据需要对烧结制品进行精压、少量加工及表面强化处理等工序，最后得到产品。

注射成形常用的粉末颗粒一般在1～20 μm以下，粉末形状多为球形。在工业生产中也有采用30～100 μm的合金粉末。选择粉末的粗细同零件的复杂程度及表面粗糙度有关。一般说，细粉末能制造出几何形状复杂、薄壁、尖棱和表面光滑的零件，除金属粉末外，陶瓷粉末（如氧化铝、氧化锆、碳化钨、硅化钼、硼化物等）都可以用注射成形方法制造耐高温、耐腐蚀、耐磨性好的零件和工具。

7）爆炸成形　炸药爆炸后，在极短时间内（几微秒）产生的冲击压力可达10^6 MPa（相当于1 000万个大气压力），这比通常在压力机上压制粉末的单位压力要大几百倍以至上千倍。这样一种巨大的压力可以直接用于压制超硬粉末料和生产一般压力机无法压制的大型预成形件。爆炸成形能够压出相对密度极高的压坯。

近年来，随着火箭、超音速飞机的发展，对难加工的各种金属陶瓷和高温金属材料的成形就成为急迫问题。用炸药爆炸压制钨粉，其相对密度达97%以上。

1.3.2 烧结

烧结是钨及其合金生产的十分重要的一道工序。对最终钨及其钨合金制品的性能起着决定的作用。钨及其合金的制品的烧结从方法上可分为：直接烧结法；间接烧结法。

直接烧结法多用于规格较小，供棒、杆、丝等用途钨及其合金棒坯的生产。间接烧结法多用于大型的板坯。部分液相烧结法用于制取钨及其合金粉末冶金制品，如钨板坯、钨基高比重合金、钨－铜合金等。

（1）垂熔法

采用钨预烧坯置于垂熔炉两个电极夹头之间，预烧坯在氢气保护气氛（或真空及其他保护气氛）中以低电压、高电流、自阻发热进行烧结的方法，称为垂熔法。

1）设备　垂熔法主要设备为预烧炉和垂熔炉。

① 预烧炉　预烧结炉的主要技术指标见表8.2-47。

表8.2-47　预烧结炉的主要技术指标

指标	炉型			
	1	2	3	4
最高工作温度/K	1 773	1 773	1 623	1 473(1 673)
功率/kW	25	30	60	51.7
供电电压/V	380/220	380	380	380
氢耗/$m^3·h^{-1}$	1.5	1	2	3
水耗/$m^3·h^{-1}$	0.5	0.7	1	4
最小推舟速度/ $m·h^{-1}$	1.5	1.8	0.6	0.3
最大推舟速度/ $m·h^{-1}$	2.5	2.0	3.6	2.4
炉管断面/mm	250×140	250×140	250×140	250×140
加热带长度/mm	1 000	1 000	1 400	1 470
炉管总长/mm	2 425	2 100	2 400	2 200
舟皿外形尺寸/mm	330×220×90	330×220×90	330×220×90	700×220×90

② 垂熔炉　垂熔炉结构常见的是水冷钟罩式，有单罩式和多罩式。

2）工艺参数

① 预烧结　预烧结的目的是为了排除压坯中易挥发的物质，提高压坯的导电性和强度。预烧结工艺制度依据坯料的牌号、规格等而确定。常见牌号的钨及其合金坯料的工艺参数见表8.2-48。

表8.2-48　钨及其合金预烧结工艺参数实例

牌号	名称	规格/mm	预烧温度/℃	保温时间/min	冷却时间/min	氢气露点/℃
W－1、W－2	丝坯	ϕ(20～25)×(400～600)	1 250±50	60	60	－30
	棒坯	(12～14)×(12～14)×(400～600) ϕ(50～70)×(150～200)	1 450±50	120	120	－30
	板坯	(30～50)×(100～110)×600	1 250±50	120	120	－30
WAl WTh WLa	丝坯	ϕ(20～50)×500 12×12×400	1 150±50	40	40	－40
	丝坯	ϕ(20～50)×500 12×12×400	1 150±50	40	40	－40
	丝坯	ϕ(20～50)×500 12×12×400	1 150±50	40	40	－40

② 垂熔　垂熔的工艺制度主要是控制电流值、升温时间、保温时间、冷却水的温度与流量，表8.2-49列出了钨条垂熔时电能消耗的分配。

一般在垂熔生产中，每批钨坯在确定工艺参数前，先做熔断试验，确定熔断电流。生产中最高垂熔工作电流约为熔断电流的88%～93%。当坯条质量相同时，不同断面坯条的

熔断电流可利用下式进行换算：

$$I_2 = I_1\sqrt{a_2^3/a_1^3}$$

式中，I_1 为已知坯条熔断电流，A；I_2 为需知坯条的熔断电流，A；a_1 为已知坯条断面的边长，mm；a_2 为熔断电流坯条断面的边长，mm。

表 8.2-49　钨条垂熔时电能消耗分配　%

消耗项目	坯条尺寸/mm	
	11×11×500	32×32×450
坯条表面热辐射损失	76.0	76.0
坯条端头热辐射损失	0.5	5.5
坯条夹头热辐射损失	13.0	8.0
对流热损失（氢气）	0.5	0.5
其他	10.0	10.0

钨坯的垂熔过程一般分为三个阶段：在 3～5 min 内迅速升温到 1 200℃；在 10～20 min 内由 1 200℃升到 2 000℃；在 4～5 min 内由 2 000℃升到 2 800℃。

对于掺杂钨坯（如 WAl）依据钨粉是否进行酸洗确定进行一次垂熔和二次垂熔。对于未经酸洗钨粉的掺杂钨坯通常进行二次垂熔。第一次垂熔的最高温度在 2 000℃左右，第二次垂熔在二次垂熔炉内于 3 000℃左右进行。垂熔工艺制度见表 8.2-50、表 8.2-51。

表 8.2-50　纯钨坯（14 mm×14 mm×600 mm）的垂熔工艺制度实例

电流/A	升温时间/min	保温时间/min	冷却时间/min	备　注
0～400	0.5	1		垂熔炉为单罩式自动化控制电流与时间 氢气露点＜-30℃
400～800	0.5	1		
800～1 200	0.5	4		
1 200～2 200	0.5	4		
22 002～600	0.5	1		
2 600～2 800	0.5	2		
2 800～3 000	0.5	2		
3 000～3 300	0.5	2		
3 300～3 600	0.5	10～12	5	

表 8.2-51　掺杂钨坯（12 mm×12 mm×400 mm）的垂熔工艺实例

工艺条件	WAl_1（酸洗条）		WAl_1 一次		WAl_1 二次		WTh		WCe	
	电流/A	时间/min	电流/A	时间/min	电流/A	时间/min	电流/A	时间/min	电流/A	时间/min
升温条件	900	1	1 000	1	1 600	1	1 000	1	1 000	1
	1 100	1	1 300	1	1 900	1	1 200	1	1 200	1
	1 500	2	1 600	2	2 200	1	1 400	1	1 400	1
	1 900	4	1 800	5	2 500	1	1 600	2	1 600	2
	2 100	1			2 800	1	1 800	1	1 800	1
	2 500	1			3 100	1	2 000	1	2 000	1
	2 900	2			保温电流	15	2 200	1	2 200	1
	3 100	1					2 500	1	2 500	1
	3 300	2					2 800	1	2 800	1
	3 500	1					3 100	1	保温电流	12
	保温电流	10					保温电流	12～15		
冷却时间/min	5		3		4		5		4	
氢流量/$m^3·h^{-1}$	0.8～1.0		0.8		1.2		1.0～1.5		1.0～1.5	
氢露点/K	253		263		253		253		253	

3）各相关因素对垂熔钨条性能的影响　对直接法烧结钨及其合金性能影响因素很多，其主要因素如下。

① 垂熔温度制度　钨及其合金的密度、电阻率、线收缩率与垂熔温度见图 8.2-17～图 8.2-19。

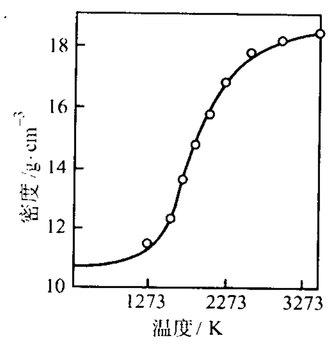


图 8.2-17　钨条密度与垂熔温度的关系

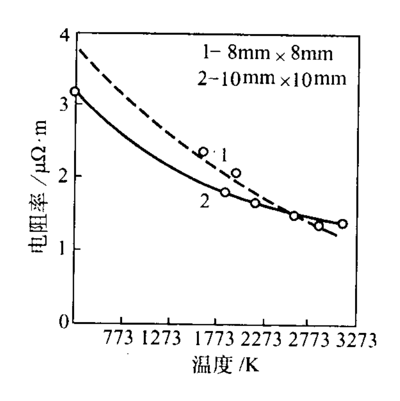


图 8.2-18　钨条电阻率与垂熔温度的关系

② 钨及其合金粉末物理性能　钨及其合金粉末颗粒细，其本征驱动力大，易于烧结，所得的垂熔条晶粒粗。原始粉末的机械处理（研磨、过筛分级）除增大比表面积外，还增大了颗粒晶格的畸变，促进了烧结的进行，垂熔生成粗晶。球形钨及其合金粉末的烧结性能差，形状复杂，颗粒表面粗糙的粉末易于烧结。图 8.2-20 和图 8.2-21 分别列出了钨粉松装体积，摇实体积与钨压坯条密度的关系。超细钨粉的烧结性见图 8.2-22。

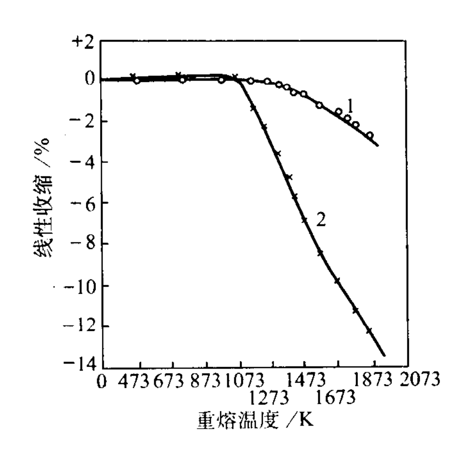


图 8.2-19　钨坯条线收缩率与垂熔温度的关系

1—粗粉（$d_{平均}\approx3.5\ \mu m$）；2—细粉（$d_{平均}\approx0.6\ \mu m$）

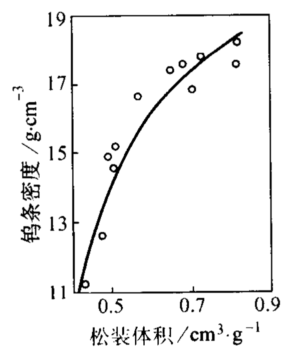


图 8.2-20　钨条密度与钨粉松装体积的关系

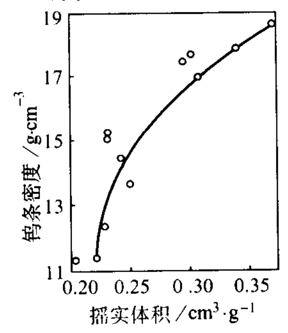


图 8.2-21　钨条密度与钨粉摇实体积的关系

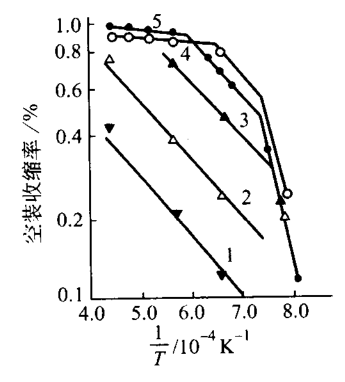


图 8.2-22　超细钨粉的烧结性（H_2，0.5 h）

1—1.3 μm，100 MPa；2—0.35 μm，100 MPa；3—0.093 μm，100 MPa
4—0.022 μm，100 MPa；5—0.022 μm，900 MPa

③ 烧结气氛　当氢气保护气氛中水含量大时，坯条表面会形成粗晶并向中心方向长大。钨－铝坯条在真空中垂熔时会产生大粗晶，在氢气中垂熔时，其显微组织则受氢气含水量（露点）的影响，这可以用蒸发与凝聚机构来解释（见表 8.2-52）。

表 8.2-52　氢中含水量对 WAl 坯条性能的影响

编号		氢中含水量	坯条表面状态	密度 /g.cm⁻³	维氏硬度/MPa
A	1	较多	大结晶	17.20	2 462 ~ 2 609
	2	少	细小结晶	17.93	2 864 ~ 2 981
B	1	较多	大结晶	17.24	2 550 ~ 2 569
	2	少	细小结晶	17.85	2 932 ~ 3 060

④ 成形压力　一般成形压力高，垂熔钨条的晶粒小。在成形压力为 80 ~ 90 MPa 时，晶粒最粗。钨条的晶粒开始长大的温度一般随成形压力的增加而下降。例如，在 150 MPa压力成形时，晶粒开始长大的温度为 1 473℃，在 600 MPa 下则下降到 1 173℃。

⑤ 添加剂　起弥散化作用的添加剂能细化晶粒，而起合金化作用的添加剂使晶粒粗化。从图 8.2-23 可看出某些添加剂对钨粉烧结性能的影响。

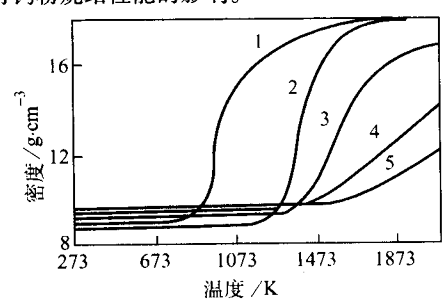


图 8.2-23　各种类型钨粉的烧结性

1—含 1%镍烧结性良好的钨粉；2—烧结性良好的钨粉；
3—细颗粒钨粉；4—粗颗粒钨粉；
5—含碱金属、硅等添加剂的抗下垂钨丝用钨粉

4）垂熔生产钨及其合金粉末冶金制品质量控制

① 预烧结　钨及其合金压坯在预烧结过程中可能出现的质量问题、原因分析及解决的措施见表 8.2-53。

表 8.2-53　预烧结钨坯条的质量问题及解决措施

缺陷	现　象	主要原因	解决的措施
断条	一根条断成两根或更多	1）炉管或料舟不平 2）预烧结温度过高 3）条的强度低，装料层多	1）按工艺制度生产 2）采用高温下不变形的料舟，如钼舟 3）适当增大压制压力
欠烧	强度低，碰条时声音低沉，条表面发暗	1）烧结温度低 2）保温时间短	按工艺制度生产
脏化	表面有圆形的斑点、小坑、脏物	1）挥发性杂质掉落 2）粉末有较多且较粗的低温杂质	1）经常清理炉管两端的挥发性杂质 2）粉末加强过筛
弯曲	成弓形状	烧结温度过高	适当降低烧结温度
氧化	表面有一层褐色或蓝色氧化物	1）坯条由高温区拉到冷却区时，空气进入管内，且氢气量过小 2）冷却水开的过大，造成冷却区内壁结露	1）操作应快速 2）适当增大氢气量 3）减小冷却水量

② 垂熔　垂熔钨条应具有微亮均匀的表面，不吸水，300 mm 长的挠曲不应超过 4 mm，锥度不超过 0.4 mm，密度一般应为 17.5～18.5 g/cm³，同批钨条密度波动范围不超过 0.78 g/cm³。垂熔钨条的显微结构应均匀，断面晶粒数应在表 8.2-54 中的范围。

表 8.2-54　断面晶粒数

牌　　号	纯钨条	钨钍条	钨铝条
1 mm² 断面晶粒数/个	800～2 000	5 000～18 000	12 000～20 000

表 8.2-55 列出垂熔钨条可能出现的质量问题、产生的原因。各种牌号钨坯条对杂质含量的要求列于表 8.2-56。

表 8.2-55　垂熔钨条的质量问题

缺陷	现　　象	主要原因	解决措施
欠烧	表面吸水	1）烧结温度低 2）保温时间短	1）返烧 2）调整烧结工艺
过烧	晶粒粗大，表面凸起或开裂，中心有孔或熔化开裂	1）烧结温度过高或保温时间过长 2）粉末或预烧结坯条存放太久而严重氧化	1）调整烧结工艺 2）粉末返炉还原 3）预烧结坯条氧化时，可选择适当工艺（如慢升温或返炉预烧）
龟裂	表面出现不规则裂纹	1）生产钨条的压力过大 2）同过烧 2 3）升温速度过快	1）降低成形压力 2）同过烧 2 3）适当降低升温速度
鼓泡	表面凸起	1）坯条内混入杂质 2）成形剂过多，且预烧结制度不合理	1）减少成形剂加入量 2）精心操作，防止自冶混入
麻斑	表面有密密麻麻的小坑	1）粉末过筛网目粗 2）易挥发金属混入高温时金属挥发	1）加强粉末过筛 2）这种坯条可加工
脏化	表面附有脏物或由于脏物作用产生的腐蚀斑	烧结炉内不干净，脏物掉落坯条表面	1）脏化处用砂齿打磨干净后可进行加工 2）经常清理炉子，保持炉内干净
内部缺陷	内部分层或形成内部沟槽	1）成形时装模不当或松模太快 2）垂熔时中心温度过高	1）精心操作 2）严格控制垂熔温度

表 8.2-56　钨坯条对杂质含量的要求（≤）　%

杂质	W-1	W-2	WAl_1	WAl_2	WTh	WCe	WRe
Fe	0.007	0.010	0.01	0.01	0.005	0.005	0.007
Al	0.003	0.010			0.002	0.002	0.003
Si	0.004	0.020			0.006	0.006	0.004
Ca	0.004	0.006	0.01	0.01	0.005	0.005	0.004
Mg	0.002	0.005	0.01	0.01	0.002	0.002	0.002
Ni	0.003	0.005	0.01	0.01	0.002 5	0.002 5	0.003
Mo	0.030	0.030	0.005	0.01	0.01	0.01	0.030
P	0.001	0.005	0.01	0.01			0.001
C	0.010	0.020	0.01	0.01	0.01	0.01	0.010
O_2	0.003	0.005	0.01	0.01			0.003
N_2	0.003		0.01	0.01	0.003	0.003	0.003

（2）烧结法

将钨及其钨合金压坯及预烧结坯置于电阻炉、感应炉和其他方式的加热炉中进行烧结称为烧结法。

1）设备　间接式烧结炉按其烧结制品的种类可分为两类。

① 卧式钼丝炉　用于烧结钨-镍合金、钨基高密度合金（W-Ni-Fe，W-Ni-Cu 等），钨-铜及钨-银合金。

② 高温电阻炉、感应炉　用于烧结纯钨及单元系或多元系固相烧结的钨合金。

2）工艺条件　烧结法所用加热炉的烧结温度低于垂熔法烧结温度。因此，对烧结法所用钨粉粒度和压制压力要求严格。图 8.2-24～图 8.2-26 示出了钨粉粒度对烧结制品物理性能的影响，图 8.2-27 示出了烧结钨及其合金制品密度和硬度的关系。

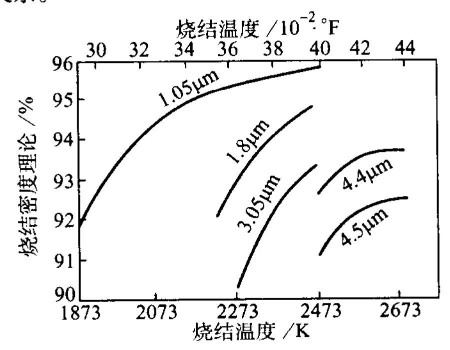


图 8.2-24　烧结温度对不同类型钨粉烧结件密度的影响

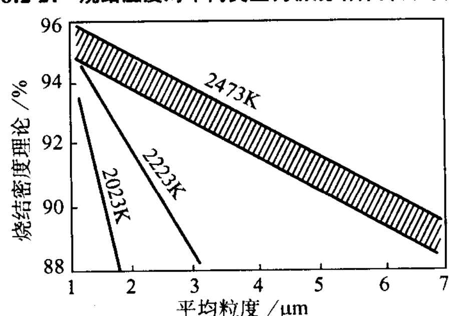


图 8.2-25　钨粉平均粒度对烧结件晶粒度的影响

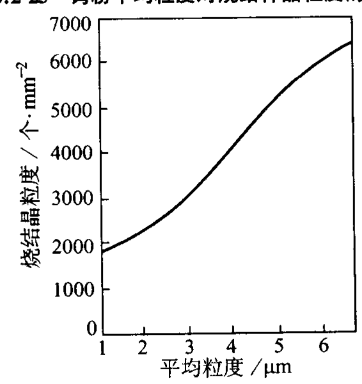


图 8.2-26　钨粉平均粒度对烧结件密度的影响

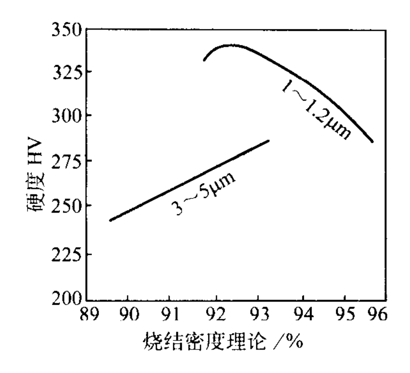


图 8.2-27　烧结密度与硬度的关系（100 N 负载）

烧结法工艺的制定除选择合适的钨及其合金粉末外，坯料的尺寸及单重也是重要的依据之一，要求缓慢的升温和足够的中间温度保温时间，表 8.2-57 为烧结 $\phi120\times240$ mm 纯钨棒理论密度 94.0% 的间接烧结法工艺制度实例。

表 8.2-57　ϕ120 mm × 240 mm 纯钨棒间接烧结工艺参数

温度/℃	升温时间 /h	保温时间 /h	氢气露点 /℃ <	备注
室温～1 200		2	－30	预烧结炉内进行
室温～800	4	3	－30	在高温电阻加热炉内进行
800～1 200	2	1		
1 200～1 400	15	2		
1 400～1 800	3	3		
1 800～2 000	2	3		
2 000～2 100	2	2		
2 100～2 300	3	1		
2 300～2 500	3	10		

1.4　致密钨及其合金的其他生产方法

致密钨及其合金的生产除粉末冶金方法之外，还有熔炼法、化学气相沉积法、物理沉积法等。

1.4.1　熔炼法

1）真空电弧熔炼　现代的电弧熔炼中，熔炼金属钨通常采用自耗电极和铜及铜合金制成的坩埚进行电弧熔炼。在真空状态下，熔融的金属流入冷铜坩埚（锭模）冷却成锭，由于铜的导热性好，热量易于传递，所以液态金属接触到水冷铜坩埚后迅速凝固，因而排除了钨及其合金与铜坩埚之间的相互反应。金属钨在电弧火焰中熔化，电弧发生在上电极（自耗）和下电极（铜锭模中的钨及其合金）之间。真空电弧熔炼自耗电极为阴极，熔融金属为阳极。

钨的真空自耗电弧熔炼参数实例见表 8.2-58。

表 8.2-58　钨真空自耗电弧熔炼参数实例

坩埚直径/mm	电极直径/mm	熔炼次数/次	熔炼电流/A	坩埚截面积电流 /A·cm⁻³	熔炼电压/V	稳弧磁场 /A·匝	真空度 /Pa
160	84	2	8.0～9.0	40～45	60～61	15×300	0.2～1

钨及其合金（W≥92%）的熔炼速度可以用下式求出：

$$R=\frac{4.88\ (P-100)}{\rho\ (0.8D_e^2+0.2D_1^2)}$$

式中，R 为熔炼速度，g/s；P 为电功率，kW，$P>100$ kW；D_e 为电极直径，mm；D_1 为钨锭直径，mm。

电弧熔炼的钨锭具有粗晶粒结构，因此，脆性较大，可以在熔炼之后进行消除热应力处理，或加入其他元素做为间隙杂质的净化剂和控制晶粒的大小，例如加入 B、Ti 等。

2）电子束熔炼　电子束熔炼的钨及其合金纯度很高，但其晶粒特别粗大，不易于进行压力加工。工业上有采用经一次电子束熔炼后再进行真空自耗电弧熔炼的。电子束熔炼的钨及其合金制品的强度比电弧熔炼和粉末冶金产出的制品低，而塑－脆转变温度接近或略高于它们。表 8.2-59 和表 8.2-60 分别是电子束熔炼的工艺参数实例和除杂效果。

表 8.2-59　钨的电子束熔炼工艺参数实例

熔炼功率 /kW	坩埚直径 /mm	熔炼真空度/Pa	熔炼速度 /kg·h⁻¹	比电能 /kW·h·kg⁻¹
200	55		8	
200	80	1.33×10^{-2}	8	25
200	85	$(0.67\sim1.33)\ \times10^{-2}$	13.3～16.7	12～15

表 8.2-60　电子束熔炼与真空电弧熔炼除杂效果

物料名称	金属钨中的杂质/%			
	O	C	N	H
金属钨原料（粉冶制品）	0.054	0.026	0.006	0.001
真空电弧熔炼	0.001	0.002	0.000 3	0.000 1
电子束熔炼	0.000 5	0.000 5	0.000 1	0.000 1

3）区域熔炼　采用电子束加热法对钨及其合金进行区域熔炼，表 8.2-61 列出了区域熔炼工艺制度实例。通过区域熔炼可以得到纯度很高的钨，含氧量可以降至（1.3～1.5）$\times10^{-6}$，其维氏硬度为 2 842～33 430 MPa，钨的韧性也得到很大的提高。

表 8.2-61　钨的区域熔炼工艺条件

试棒直径/mm	区域熔炼 /cm·h⁻¹	区熔次数/次	真空度/Pa	电阻率比值 ($R_{298\ K}/R_{4.2\ K}$)
3.5～6	22	5	1.33×10^{-4}	68 000
3.5～6	10	1	1.33×10^{-4}	10 000
2×(70～100)	1.5	1	6.67×10^{-4}	31 000
5×(70～100)	1.5	1	6.67×10^{-4}	23 200
6×300			$1.33\times10^{-4}\sim1.33\times10^{-5}$	2 365
0.5×250	30	1	1.33×10^{-3}	15 000
0.5×250	30	5	1.33×10^{-3}	40 000

1.4.2　化学气相沉积法

1）用化学气相沉积法直接生产的致密金属钨制品有三种类型：

① 表面涂层　在器件或零件表面沉积钨薄层，起抗腐蚀或某种功能作用；

② 复合材料　开发具有优异性能的新型材料；

③ 异形制品　管状、盘状坩埚等复杂形状的制品。

2）化学气相沉积法生产钨制品的方法也有三种类型：

① 热分解法　$W(CO)_6 \longrightarrow W+6CO$

$WX_6 \longrightarrow W+3X_2$（X＝Cl，F）

② 卤化物氢还原法　$WX_6+3H_2 \longrightarrow W+6HX$

③ 化学气相迁移“水循环”法　$W+3H_2O \longrightarrow WO(OH)_2+2H_2$

从生产难易、操作繁简、毒性大小、成本高低、品质优劣等考虑，目前进入工业生产阶段的主要只有卤化物氢还原法。其中应用最广泛是氯化物氢还原制取钨镀层及复合材料和氟化物氢还原制取异形致密金属制品，下面介绍氟化钨氢还原法。

WF_6 的蒸气压 p（kPa）由下列方程描述：

213～264.8 K　$\lg p=-9.075-2\,000.6/T$

264.8～275 K　$\lg p=7.882-1\,689.9/T$

275 ~ 290.1 K $\lg p = 6.888 - 1\,380.5/T$

反应 $WF_6 + 2NaF \longrightarrow Na_2WF_8$ 的平衡 WF_6 分压与温度的关系为：$\lg p = 7.92 - 3\,990/T$

在 675 K 时，p 达到 100 kPa，故可利用此反应在低温下用 NaF 吸收 WF_6，而在高温时放出 WF_6。

氟化钨氢还原的总反应式如下：

WF_6 (g) + $3H_2 \longrightarrow$ W (s) + 6HF (g)

$\Delta G^\circ = 97\,013$ J/mol $- 328.7T$

$\Delta G^\circ_{800} = -166$ kJ/mol

表 8.2-62 列出 WF_6 氢还原时的平衡还原率。

表 8.2-62 WF_6 氢还原时的平衡还原率

原始气体的摩尔比		$p_总$ /MPa	还原率/%		
HF：WH_6	H_2：WH_6		600 K	800 K	1 000 K
0.0	3.0	0.1	98.3	99.4	99.7
0.0	3.0	0.2	97.7	99.2	99.6
0.0	15.0	0.2	100.0	100.0	100.0
3.0	3.0	0.1	97.0	99.1	99.5
3.0	3.0	0.2	96.0	99.8	99.3
3.0	15.0	0.2	100.0	100.0	100.0

在气流中加热铜管外表面沉积钨（673 ~ 773 K）时，当氟化物浓度低于 10%时，过程的速度受反应剂的扩散控制。随着 WF_6 含量的增加，扩散控制向动力学控制过渡。873 K（约 2.4 mm/h）和 973 K（约 4.6 mm/h）下的最大沉积速度分别在 WF_6 的浓度为 30%及 40%时达到。

图 8.2-28 示出钨的沉积速度与温度和 WF_6 分压的关系。

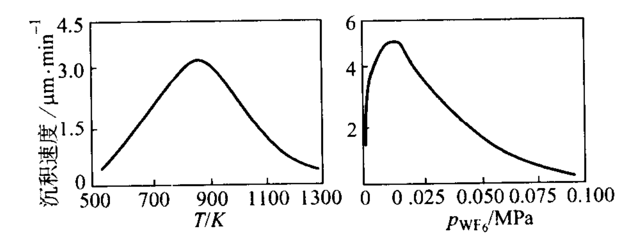


图 8.2-28 钨的沉积速度与温度
（WF_6 分压为 0.003 MPa）**及 WF_6 分压**（823 K）**的关系**

化学气相沉积制取钨制品不需要经过制粉和成形阶段，沉积过程不仅是成形过程，同时还起提纯作用，能够制得纯度非常高、密度可达到理论密度的钨镀层和钨制品，因此此法得到越来越广泛的应用。

1.4.3 物理气相沉积法

六羰基钨 W（CO)$_6$ 的热分解是物理气相沉积制取钨镀层的重要手段之一。

W（CO)$_6$ 在 323 K 时开始升华，在 451.3 K 时蒸汽压达到0.101 MPa。423 K 时，羰基钨分解，其分解的主要反应为：

$$W(CO)_6 \longrightarrow W + 6CO$$

羰基钨热分解因为简单易行，在 133 ×（10^{-4} ~ 10^{-3}）Pa 的真空条件下，可在很宽的温度范围内（300 ~ 800℃）沉积，因此，这个方法被广泛用于制取致密钨镀层。

可以在加热的钨基体上（例如钨丝上）沉积钨，在这种情况下，获得致密的适合于压力加工的毛坯。

1.5 特殊钨制品

1.5.1 球形钨粉

球形钨粉末越来越得到广泛应用，用球形钨粉制备的多孔钨具有均匀的孔隙，正逐渐取代常规钨粉，用于制作多孔钨部件，如大功率脉冲微波管的阴极、电子管的钡钨阴极、熔融 Zn、Al、Mg、Bi、Hg 等金属的过滤器、火箭的发射材料、催化剂或者催化剂的载体、人造卫星的定位推进器等。在热喷涂领域，球形粉末不仅流动性很好，而且得到的涂层具有更好的耐磨性。球形钨粉做成的粉末冶金压坯在烧结过程中收缩非常均匀，可实现良好的尺寸控制。

对于球形钨粉的生产，目前主要有两种方法，一种方法是通过气相沉积从 WF_6 中得到大粒度（40 ~ 650 μm）球状钨粉的工艺。该工艺涉及到强烈腐蚀性的 HF，劳动条件恶劣，对环保要求很高。另一种方法是等离子球化，是将普通钨粉加到等离子射流体中，使钨粉颗粒表面（或整体）熔融，形成熔滴，熔滴因表面张力而收缩形成球状，再通过快速冷却，将球形固定下来，从而获得了球形钨粉。该方法要求有一个很大的冷却室，冷却室内必须通以高纯 Ar 气，成本很高；而且一次处理后粉末的球化率最高只能达到 85%，要得到全部是球形的粉末，就需要进行多次的分选和再球化的过程，大大增加了成本。因此，低成本、高效率地制备粒度范围可控的球形粉末，仍存在一定的距离。

1.5.2 钨单晶

1）区域熔炼法 钨的区域熔炼法可以生长出不产生晶界的单晶，而且区域熔炼设备能够达到很高的真空度（1.33×10^{-8} Pa），这就可以除去大部分杂质，见表 8.2-63。

表 8.2-63 电子束区域熔炼及电弧熔炼钨的纯度

元 素	杂质含量/10^{-6}	
	电子束区熔(2 次垂熔后)	电弧熔炼(5 个锭的平均值)
O	3 ± 1	5 ± 2
N	6 ± 1	10 ± 2
C	6 ± 3	6 + 1
H	< 1	< 1
Al	< 2	9 ± 5
Fe	2	25 ± 15
Mo	1	15
Ni	< 2	4 ± 3
Si	< 3	10 ± 2

2）等离子体熔炼法 该法是俄罗斯冶金研究所首先提出的大型钨单晶制取方法，原始单晶固定在水冷铜棒上，在向下移动时速度是可以调控的。在工作室的上端法兰上装有等离子枪，子晶做为阳极，阴极是等离子枪的钨电极，通过等离子枪通入 Ar 或 Ar 和 H_2 的混合气体以产生等离子流，同时建立钨试样的保护性气氛。为了获得等离子体，气体流为电弧放电所电离。等离子流的温度高达 10 000 ~ 15 000℃，钨棒送入等离子流，其末端被熔化，金属滴落在基体金属表面。子晶以一定的速度降落，结晶前沿保持在一定的水平上。这样，此过程在一定程度上与从连续给料的熔体中拉单晶的方法相似。

1.5.3 多孔钨

多孔钨及用多孔钨做基体制作的各种元件广泛用于航空航天、电力电子及冶金工业。如：汞离子火箭发动机的汽化器；离子发动机的发射体；多孔钨基体渗 Cu 制做火箭喷管喉衬；大功率充气闸流管阴极骨架；用浸渍法制取电工触头

材料的基体及熔融稀土金属过滤等。多孔钨的孔隙度影响着其使用性能及其制作的各种元件性能。如用浸渍法制取W-Cu80高压用触头材料的多孔钨基体要具有33%～36%孔隙度才能保证制出合格的触头材料。

目前，多孔钨的生产工艺主要为：钨粉→成形→烧结→多孔钨，而影响多孔钨孔隙度因素很多，诸如粉末粒度、形状、化学成分，成形方式、成形压力、烧结温度、时间及气氛等。

1.5.4　高纯钨

高纯钨或超纯钨（5 N或6 N）具有对电子迁移的高电阻、高温稳定性以及能形成稳定的硅化物，在电子工业中以薄膜形式用作栅极、连接和障碍金属。

对于用作半导体的配线用材，要求将钨粉的纯度从通常的3 N提高到5 N以上。通常采用酸分解普通钨粉，然后通过离子交换法精制，得到高纯度的氧化钨。将高纯氧化钨进氢还原，即可得到超高纯度的钨粉。超高纯钨粉的化学成分与普通钨粉的比较见表8.2-64。

表8.2-64　钨粉的化学成分

粉末名称	纯度/%	杂质含量/10^{-6}				
		Na	K	Fe	Ni	Cr
3N-W	>99.9	<20	<20	<20	<20	<20
5N-W	>99.999	<0.05	<0.05	<0.5	<0.5	<0.5

为制备高纯和超纯钨，最好选用含U和Th低的仲钨酸铵做原料。因为在所有的杂质元素中，要求U和Th的含量应特别低。这些天然放射性元素含U和Th低的仲钨酸铵，可通过多次再结晶的办法除去其他杂质，得到超纯仲钨酸铵。后者经煅烧得到WO_3，经氢还原得到超高纯度的钨粉。表8.2-65给出了超纯W和WSi_x粉末的分析数据。这种W粉可用来生产W、WSi_x或TiW的溅射靶材。通过压形、烧结和电子束悬浮区域熔炼，可以进一步将U和Th以外的杂质含量进一步降低。显然，在高纯的生产过程中，厂房内应保持高度清洁，以减少产品中的杂质。

表8.2-65　超纯级W粉末和WSi_x粉末的分析结果

名　称	杂质含量/10^{-6}≤												
	Al	B	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co	Cr	Ni	Cu	U	Th
W	0.20	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10	0.25	0.02	0.25	0.15	0.02	0.000 3	0.000 3
WSi_x	0.50	0.50	0.10	0.50	0.50	0.10	1.0	0.05	1.0	0.30	0.20	0.000 3	0.000 3

2　钨合金

钨合金的品种很多，可分为：固溶强化合金、沉淀硬化钨合金、弥散强化钨合金、钨纤维增强复合材料等。

2.1　固溶强化型合金

对于钨的固溶强化，通常溶质元素的选择应具备：①能同钨形成连续固溶体，保证最大限度的固溶强化；②合金元素本身具有高熔点，相应合金系统的固溶相线温度高，保证合金系统在高溶质浓度情况下的高温使用性能；③溶质元素同钨有大的原子尺寸差异和弹性模量差异。

满足上述条件的溶质元素有钽、铌、钼、铬、钒等，这些元素性质见表8.2-66。

表8.2-66　钽、铌、钼、铬、钒元素的部分性质

元素	熔点/℃	原子尺寸差异		弹性差异	
		原子半径/nm	同钨差异	切变模量/MPa	与钨差异
W	3 410	0.14	—	151，400	—
Mo	2 620	0.139	-0.011	120，000	-3 140
Ta	2 996	0.145	0.049	70，000	-8 140
Nb	2 460	0.145 9	0.058	37，300	-11 410
Cr	1 890	0.128	-0.121	—	—
V	1 860	0.135	-0.051	—	—

对于W-Mo合金，只有钼加入量大于2.5%时，才开始显著强化。但温度高于1 650℃时，固溶强化效果明显降低，其中W-15 Mo合金具有最好的高温强度和抗蚀性能，它的强度一直到2 200℃仍比纯钨好。Nb和Ta与W的原子尺寸及弹性模量差异较大，同时还存在原子价的差别，因而其应变效应较大，强化效果比W-Mo好。在W-Nb系合金中加入微量Nb便显著强化，其中W-3.22 Nb合金在1 650℃抗拉强度达337 MPa。对于W-Ta合金，Ta含量为25%～50%时，强化效果最大。这些合金的高温拉伸性能见表8.2-67。

表8.2-67　电弧熔炼挤压钨合金的高温拉伸性能

合　金		在1 650℃下				在1 930℃下				在2 200℃下			
		σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ
		MPa		%		MPa		%		MPa		%	
纯钨		105	59	99	55	65	31	99	68	34	12	99	62
钨钼合金	W-2.5Mo	127	76	7	9	63	20	34	40	35	14	75	41
	W-5Mo	211	207	83	28.7	73	39	97.9	89.8	38	25	95	116
	W-15Mo	253	243	78	27.8	95	57	95	85	49	27	97	125
	W-25Mo	222	145	25	10	56	44	72	48	35	—	—	—
	W-50Mo	143	—	42	15	46	—	16	11	30	—	27	10
	Mo	42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续表 8.2-67

合金		在 1 650℃下				在 1 930℃下				在 2 200℃下			
		σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ
		MPa		%		MPa		%		MPa		%	
钨铌合金	W-0.57Nb	269	250	80	32.6	94	54	64.7	55.6	51	32	90	81.7
	W-3.22Nb	344	—	—	—	105	—	—	—				
	W-12Nb	351	—	<1	4	189	—	<1	<1				
钨钽合金	W-1.6Ta	142	139	62	28	97	34	68	47	—			
	W-3.6Ta	351	98	8	18	119	63	39	34	—			
	W-5.3Ta	394	—	—	—	140	—	—	—	77			
	W-25Ta	450	—	—	<1	—	—	—	—	—			
	W-50Ta	450	—	8	4	—	—	—	—	—			
	W-75Ta	260	—	1	3	—	—	—	—	—			
	Ta	28	—	99	118	—	—	—	—	—			

W-Nb、W-Ta 合金不但具有比纯钨高的强度，而且具有比纯钨高的抗氧化性能。

在二元合金的基础上，研制出三元钨合金，如 W-6Mo-2Nb，W-5.7Mo-5.7Nb，W-20Ta-12Mo，它们均具有良好的高温强度。W-20Ta-12Mo 合金在 1 650℃下其抗拉强度达到 462 MPa。

固溶强化钨合金的性能除受合金元素含量影响外，还依材料的制造方法和加工过程而变。一般来讲，电子束熔炼材料的延性比电弧熔炼材料要高，而电弧熔炼材料的延性要比粉末冶金为高。另外，加工工艺的差别如挤压、旋锻或轧制等会导致最终产品性质不同，而热处理过程如消除应力或再结晶等，也在很大程度上影响强度和延性。

通过对固溶强化钨合金的研究，发现：①往钨中加入固溶元素会使制造材料的晶粒得到细化；②加入这些元素使钨具有更高的强度，钽和铌是比钼更为有效的强化剂；③宜采用电弧熔炼作为固溶强化合金的致密化工艺；④合金元素的加入，除钼外，一般都提高钨的再结晶温度，同时也提高塑脆转变温度。

部分钨固溶强化合金的塑性-脆性转变温度见表 8.2-68。

表 8.2-68　部分钨固溶强化合金的塑性－脆性转变温度

合金	加工工艺	试验方法	试片厚度/mm	塑脆转变温度/℃
W-1Hf	电子束熔炼，在1 927℃退火 1 h	4T 弯曲	1.14	232
W-2Hf	电子束熔炼，在1 927℃退火 1 h	4T 弯曲	1.14	246
W-5Hf	电子束熔炼，在1 927℃退火 1 h	4T 弯曲	1.14	260
W-0.503Nb (W-0.99%原子 Nb)	电弧熔炼，在 1 982℃退火 1 h	4T 弯曲	1.01	355
W-1.65Nb (W-3.22%原子 Nb)	电弧熔炼，在 1 982℃退火 1 h	4T 弯曲	1.01	318
W-2.42Ta (W-2.46%原子 Ta)	电弧熔炼，在 1 982℃退火 1 h	4T 弯曲	1.01	343
W-0.15Ru	电子束熔炼，在1 927℃退火 1 h	4T 弯曲	1.14	246
W-15Mo	挤压状态	拉伸	4.06 (棒状)	255

对于 W-Re 合金，与纯钨相比，它不但具有良好的延性，低的塑脆转变温度，而且还有高的拉伸强度、蠕变强度及再结晶温度，其综合性能十分优越。

铼的添加使钨的塑性得到明显的改善。纯钨丝和掺杂钨丝通常只有 1%～3%的伸长率，而且一经退火延伸率即下降。与此相反，钨铼合金具有很好的退火塑性，在适当的温度下退火后，其延伸率可达到 25%，图 8.2-29 是钨铼合金丝在氢气中于不同温度下退火 20 min 后伸长率同铼含量的关系。可见，铼含量大于 5%的合金，在 1 400～1 600℃退火后具有高达 20%的伸长率。

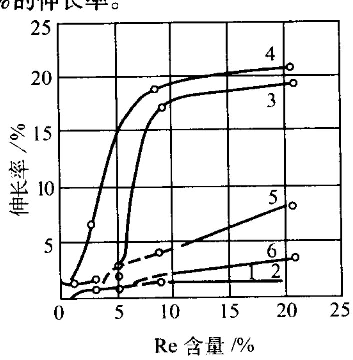


图 8.2-29　不同温度退火后钨铼合金的伸长率同铼含量的关系

铼的原子半径（0.137 nm）与钨接近，它在钨中的溶解度约为 27%，铼与钨形成固溶体，通过固溶强化提高合金的强度，特别是铼含量高的钨铼合金，强化效果更加明显，例如铼含量为 20%时，其屈服强度约增加两倍。经过高温退火后，纯钨丝的强度迅速降低，而 W-Re 合金丝仍具有较高的强度，一般随着铼含量的增加合金的强度提高。在 H_2 中于 1 950℃退火 20 min，纯钨丝的强度降低至 800 MPa，而 W-21%Re 合金丝的强度高达 1 600 MPa。此外，由于铼的添加显著提高了钨的开始再结晶和完全再结晶温度，铼含量为 5%时，开始再结晶温度提高 150～350℃，完全再结晶温度提高约 350℃（见表 8.2-69）。若进一步增加铼含量，对

表 8.2-69　钨铼合金的再结晶温度

钨中铼含量/%	0	1.0	2.9	4.9	9.7	19.2
开始再结晶温度/℃	1 100～1 500	1 300	1 400	1 500	1 500	1 500
完全再结晶温度/℃	1 400	1 500	1 700	1 750	1 800	1 850

再结晶温度影响不大。掺杂钨铼合金的再结晶温度一般比纯钨铼合金高，当铼含量大于5%时，再结晶温度明显降低。

2.2　沉淀硬化钨合金

沉淀硬化是通过热处理或形变热处理，使第二相粒子从饱和固溶体中沉淀析出引起合金强化，对能够发生沉淀硬化的体系的基本要求是在高温下有相当的溶解度，而在低温时其溶解度急剧下降。

在钨所含的杂质元素中，其间隙碳、氧、氮最为人们所关注，研究表明，钨呈现低温脆性主要是碳、氧、氮等间隙杂质沿晶界分布的缘故。这些杂质元素在钨中的溶解度很低，大部分偏聚在晶界上形成脆化膜，造成晶界结合力下降，引起沿晶脆断，并显著升高材料的塑脆转变温度。如果在钨中加入一些元素使之与间隙原子形成稳定而弥散分布的难熔混合物，这样不但可以中和间隙杂质在钨中的有害作用，而且可以细化晶粒，改善晶界组成状态，因此对提高钨的强度和改善延性都是有利的，这些元素应当具有如下几种性质：能与间隙原子碳、氧、氮等形成一种稳定的而弥散分布的化合物；能形成的化合物具有高熔点及良好的化学稳定性；室温下在钨中溶解度小。满足上述条件的主要有ⅣB族元素如Ti、Zr、Hf等。由于间隙杂质在钨中溶解度极小（约10×10^{-6}），所以适当地加入其他害处很小的间隙元素以增加弥散相的数量，将更能充分发挥其强化效果。

钨合金的沉淀硬化主要是利用碳化物作析出相。在所有碳化物中，HfC熔点最高，热力学稳定性最好（表8.2-70）。对于加工过的W－Hf－C合金，退火时其组织的变化相当缓慢。当碳含量达0.51%（原子）时，再结晶过程直到碳化物颗粒溶解和晶界消失之前是不完全的。颗粒粗化主要受Hf的扩散所控制，因Hf的扩散比常用的碳化物形成元素慢。假设强度效应与小于50 nm的第二相颗粒有关，那么碳化物强化的钨合金就应在1 650℃（$0.52T_m$）下稳定数千小时而在2 200℃（$0.67T_m$）时仅稳定几个小时。在轧制和固溶处理状态时，钨与HfC合金化使塑脆转变温度提高80～110℃，但在再结晶条件下却有所降低。弥散HfC第二相析出，大大地提高了钨合金的强度。例如1 900℃时，钨的抗拉强度为70 MPa，而W－0.2Hf－0.26C合金则为440 MPa。在1 650～2 200℃范围内，含0.35% HfC是最佳组成，强度可提高9倍。

表8.2-70　碳化物熔点和热力学稳定性

碳化物	熔点/℃	在1 500℃时的生成自由能/kJ·(mol·K)$^{-1}$
TiC	3 150	−159.1
ZrC	3 420	−163.3
HfC	3 830	−180.0
VC	2 780	—
NbC	3 480	−150.7
TaC	3 825	−159.1
CrC_2	1 850	—
Mo_2C	2 486	−62.8
W_2C	2 795	−50.2

其他碳化物如TaC、NbC和ZrC也被用于钨的沉淀硬化过程。一般的看法是，这些碳化物作为强化相，在1 649℃以下与HfC一样有效。但在1 927℃时作用减弱，这可能因沉淀物在高温下相对粗化所致。某些钨合金的抗拉强度和再结晶性能见表8.2-71。

表8.2-71　锻造钨基合金的抗拉强度和再结晶性能

材料		纯钨	W－0.07Zr－0.004B	W－0.48Zr－0.048C	W－1.18Hf－0.086C
再结晶温度/℃		1 400～1 600	1 694～1 920	1 760～2 590	1 649～2 538
再结晶时硬度/MPa		3 753	3 685	3 861	4 047
抗拉强度/MPa	1 650℃	105	548	548	492
	1 930℃	65	—	438	281
	2 200℃	34	—	239	232
	2 480℃	—	—	147	14
	2 760℃	—	—	46	—

氧在钨中是一种极为有害的间隙杂质，这是因为它在基体中的溶解度最小，容易偏聚于晶界，即使很少量的氧，也会使材料的脆性大大增加，因此，任何降低氧含量或使氧以化合物形式有利地分布于合金中的方法都能提高钨合金的塑性。

在早期，人们企图通过提高纯度来改善材料的塑性，但由于钨对间隙杂质很敏感，提纯以及在熔炼或粉末冶金、加工、热处理等过程中保持其纯度是很有限的。既然如此，人们选择了另一种途径，即采用合金化的方式，来达到除掉或减轻氧的有害作用的目的。通常是采取下述两种措施：一是加入能同氧形成且易挥发的氧化物的元素，如C、Al、S等；二是加入稀土元素，如La，Y，Ce等，它们同氧形成高熔点低密度的氧化物，在改善塑性的同时，通过沉淀析出使钨得到强化。

2.3　弥散强化钨合金

在钨中常用的弥散第二相是金属氧化物、碳化物、氮化物和硼化物，表8.2-72列出了一些难熔化合物的性能。

W－ThO_2合金是最早得到应用的弥散强化合金，W中添加直径为40 nm的3.8%（体积分数）ThO_2粒子后，钨的比例极限显著提高，其屈服极限和极限抗拉强度也具有类似的特征。此外，ZrO_2、HfO_2、Al_2O_3、Ta_2O_5、HfC、TaC、B_4C等难熔化合物也是有效的强化相。实践证明，这些弥散的第二相粒子有推迟合金的再结晶和晶粒长大的作用，从而提高钨合金的高温强度和蠕变性能，细化晶粒，改善钨的低温延性，降低塑脆转变温度等。有关弥散强化钨合金的性能见表8.2-73。

多年来，各国科技工作者都十分重视稀土氧化物弥散强化钨基合金的研究，其目的就在于提高材料在高温下的综合性能，特别是韧性。此外，CeO_2、LaO_3、Y_2O_3等第二相粒子弥散强化的钨合金，还有一个突出的优点，即由于这些稀土氧化物的添加，使材料的逸出功降低，从而提高了电子发射能力，这就使得这些新型的钨基合金在工业生产中具有重要的应用价值。

事实上，La、Y等稀土元素与氧的亲和力很大，其氧化物的生成自由能很高（负值大），所生成的稀土氧化物具有良好的热力学稳定性，并且具有相当高的熔点（见表8.2-74）。另一方面，第二相粒子高温强化的程度不仅取决于粒子的初始尺寸，而且还取决于高温长时停留时其尺寸的稳定

表 8.2-72 一些熔点在 2 400℃以上的难熔化合物的性能

难熔化合物		熔点/℃	晶格类型	晶格常数/nm		密度 /g·cm^{-3}	莫氏硬度	弹性模量 /GPa
				a	c			
碳化物	HfC	3 887	面心立方	0.461 4	—	12.20	—	430
	TaC	3 877		0.444 5	—	14.48	9~10	390
	ZrC	3 530		0.469 76	—	6.70	8~9	320
	NbC	3 500		0.441 0	—	7.82	9~10	345
	TiB	3 140		0.431 89	—	4.25	8~9	448
	VC	2 830		0.416 0	—	5.36	9^+	276
	ThC	2 625		0.534	—	10.65	—	—
	B_4C	2 450	菱形六角	0.519（菱形） 0.560（六角）	1.212（六角）	4.519	9.32	457
	4TaC·HfC	3 940 ± 150	—	—	—	—	—	411
	4TaC·ZrC	3 930 ± 150	—	—	—	—	—	414
氧化物	ThO_2	3 300	单斜，四方	0.421 3	—	9.57	6.5	246
	MgO	2 800	立方	0.421 3	—	3.34	6	—
	HfO_2	2 777	单斜，四方	0.421 3	—	9.68	6	58
	ZrO_2	2 677	单斜，四方	0.514 7	—	5.64	6.5	189
硼化物	HfB_2	3 250 ± 100	六角	0.314 1	—	10.5	—	—
	TaB_2	3 100	六角	0.307 8	0.326 5	11.7	8^+	260
	ZrB_2	3 040 ± 100	六角	0.316 9	0.353	6.09~6.17	8	448
	NbB_2	3 000	六角	0.308 9	0.330 3	6.4~6.6	8^+	—
	TiB_2	2 980	六角	0.302 8	0.322 8	4.50~4.52	>9	374
	WB	2 920 ± 50	四方	0.311 5	1.693	15.41	8~9	—
	WB_2	2 900	四方	0.556 4	0.474	—	—	—

表 8.2-73 弥散钨合金的性能

材 料	难熔化合物的物理性能		弥散粒子加入量（体积分数）/%	合金在 1 482℃下的拉伸性能			再结晶温度 /℃	再结晶晶粒尺寸 /个·mm^{-1}	塑脆转变温度/℃		备 注
	熔点/℃	莫氏硬度		抗拉强度 /MPa	δ /%	ψ /%			锻态	再结晶态	
纯钨	3 410	—	—	119.52	22	30	1 400~1 600	250	230	420	
ZrO_2	2 677	6.5	0.6	101.93	—	—	—	500	150~170	420	1.9 μm
				112.49	40	40				380	0.01 μm
ThO_2	3 300	6.5~7	1	309.36	14	38	1 400~1 600	450	160	350	
B_4C	2 350	9.3	0.2	189.83	80	20	—	—	—	—	
NbC	3 500	9	0.1	140.63	34	40	—	—	—	—	
TaC	3 800 ± 150	9	0.38	309.36	11	63		—	170	—	

表 8.2-74 几种稀土氧化物的某些性能

氧化物	熔点 /℃	晶格类型	晶格常数/nm			密度 /g·cm^{-3}	自由能 /kJ·mol^{-1}
			a	b	c		
Y_2O_3	2 410	立方	1.060 2			5.01	
La_2O_3	2 217		0.393 8		0.612 8	6.51	−1 706.5
CeO_2	2 397		0.540 0			7.132	
Sm_2O_3	2 262	单斜	1.418	0.363 6	0.884 1	7.68	−1 728.5

性。根据强化相的金属在钨中的扩散迁移率和这些相的生成自由能，对强化相粒子粗化激活能所作的计算表明，难熔氧化物 Y_2O_3、ThO_2、HfO_2 粒子的粗化激活能为最大（1 150~1 305 kJ/mol），钨的碳化物和硼化物 W_2C、W_2B 为最小（约 200 kJ/mol）。这些难熔氧化物在钨基合金内粗化的速度实际上直至其熔化（分解）温度都比碳化物低，而且因为氧化物和氧都不溶于钨，氧化物的体积分数不会随温度的升高而减小（碳化物就不如此），所以在高温使用情况下，选用这些难容的氧化物作为弥散第二相比用碳化物、氮化物和硼化物为好。

2.4 钨纤维增强复合材料

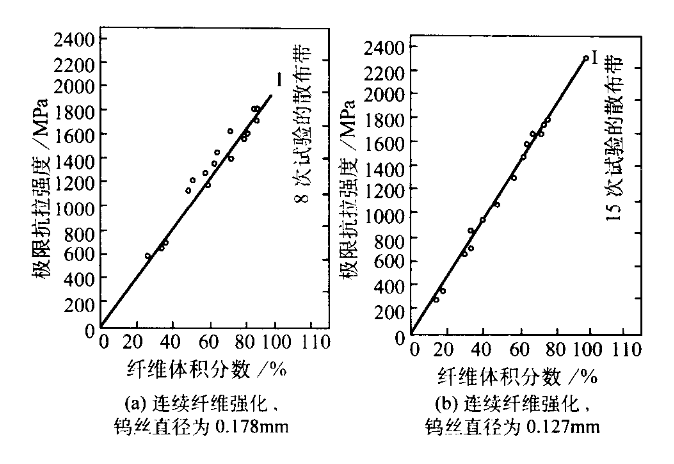
由于任何材料的纤维或晶须都具有极高的强度，所以纤维强化复合材料在材料工业中一直引人注目。直径为 3~8 μm的钨晶须具有高达 28 120 MPa 的极限抗拉强度，然而，由于生产晶须存在困难，因而通常的钨纤维增强复合材料是以直径为 0.076~0.178 mm 的拉伸钨丝作增强剂的。钨丝可以是贯穿复合材料的全长（连续纤维），也可以采用短截的或切断的钨丝（不连续的）。

图 8.2-30 为铜基钨纤维强化复合材料的抗拉强度和纤维体积分数的关系。图 8.2-31 表示直径为 0.2 mm 的钨丝强化铜基复合材料在 600℃时的强度与钨纤维体积分数的关系。

在钨纤维增强复合材料中，选择金属基体首先需要考虑的是基体能与纤维很好的结合并且不产生使纤维性能衰减的反应，而钨纤维可以是纯钨丝，也可以是钨合金丝，根据需要选用。

一种以 Nb-42Ti-4Cr-4Al-1V 为基体，以 W-3Re 为纤维的复合材料体系，可供使用温度在 1 093℃以上的燃气涡轮叶片之用。在包覆状态下，27%体积纤维强化复合材料

具有优良的持久强度（在1 204℃时，100 h断裂强度为176 MPa），高温抗拉强度（在1 427℃时为232 MPa）和等温氧化寿命（在1 093℃时大于1 100 h）。



(a) 连续纤维强化，钨丝直径为0.178mm　(b) 连续纤维强化，钨丝直径为0.127mm

图8.2-30　铜基钨纤维强化复合材料的抗拉强度

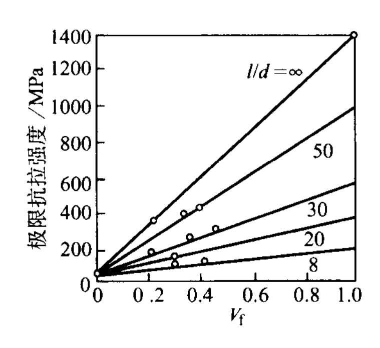


图8.2-31　直径为0.2 mm的钨丝强化铜基复合材料在600℃时的强度与体积分数 V_f 的关系

（l/d 表示钨丝长度和直径之比）

一种以Ni－Cr或Ni－Cr－Al合金为基体，以W－Re－Hf－C合金为强化剂的复合材料，具有特别高的热强性，在1 100℃经受100 h之后仍保持370 MPa。以变形处理钴合金MAP－M－322为基体，用直径为0.76 mm的W－ThO_2丝加强的复合材料，在1 093℃的持久强度比最好的工业钴合金要高出6倍，在此温度下的100 h强度为210 MPa。

近年来，钨纤维增强的超合金复合材料得到迅速发展，这种材料具有优异的高温强度和抗蠕变性能，其使用温度比通常的超合金提高175℃左右，可用作火箭发动机的涡轮叶片等高温部件，是一种极有前途的高温材料。

钨合金纤维在1 095℃时具有165 MPa的极限抗拉强度，100 h蠕变断裂强度可达1 400 MPa，而最坚硬的超合金则仅为90 MPa。用40%（体积分数）钨纤维增强的超合金，在1 095℃下，其100 h断裂强度可达345 MPa。在蠕变性能测试中，由钨纤维增强的超合金在一给定的压力条件下明显地减少了第二阶段的蠕变速率，这对于涡轮叶片的使用是非常有利的。

高温燃气涡轮叶片材料具有一定的高周疲劳、低周疲劳以及热疲劳强度，以抵抗周期应力和应变。当温度为700～1 000℃时，钨纤维增强的超合金复合材料的高周疲劳强度明显高于超合金，在低周疲劳性能方面也有类似的优点。

此外，燃气涡轮以内快速加热和冷却形成的温度梯度使材料产生热应力和应变，而钨纤维增强的超合金复合材料成功地经受1 000次热周期（在30～1 200℃温度范围）而无任何结构损害和性能衰减。

3　中国钨及其合金粉末冶金产品的牌号和化学成分

3.1　仲钨酸铵（表8.2-75）

表8.2-75　各种牌号仲钨酸铵化学成分

牌号			APT－0	APT－1	APT－2
化学成分/%	WO_3 ≥		88.5	88.5	88.5
	杂质含量（以 WO_3 为标准）	Al	0.000 5	0.001	0.001
		As	0.001	0.001	0.002
		Bi	0.000 1	0.000 1	0.000 2
		Ca	0.001	0.001	0.002
		Co	0.001	0.001	0.001
		Cr	0.001	0.001	0.001
		Cu	0.000 3	0.000 5	0.001
		Fe	0.001	0.001	0.002
		K	0.001	0.001 5	0.002
		Mn	0.001	0.001	0.001
		Mg	0.000 7	0.001	0.002
		Mo	0.002	0.005	0.01
		Na	0.001	0.001 5	0.002
		Ni	0.000 7	0.001	0.001
		P	0.000 7	0.001	0.002
		Pb	0.000 1	0.000 1	0.000 2
		S	0.000 7	0.001	0.001
		Sb	0.000 8	0.001	0.002
		Si	0.001	0.001	0.003
		Sn	0.000 1	0.000 3	0.000 5
		Ti	0.001	0.001	0.001
		V	0.001	0.001	0.001

3.2　氧化钨（GB/T 3457—1997）（表8.2-76）

表8.2-76　各种牌号的三氧化钨的化学成分

产品牌号			FWO_3－1	FWO_3－2	FWO_3－3
化学成分/%	WO_3 ≥		99.95	99.9	99.5
	杂质含量 ≤	Pb	0.000 5	0.001	—
		Bi	0.000 5	0.001	—
		Sn	0.000 7	0.001	—
		Sb	0.001	0.001	—
		As	0.002	0.002	0.010
		Fe	0.001	0.005	0.010
		Al	0.001	0.001	0.002
		Si	0.002	0.003	0.008
		Ni	0.000 7	0.002	—
		Ca	0.002	0.003	（Ca＋Mg）0.015
		Mg	0.001	0.004	（Mg＋Ca）0.015
		K	0.002	0.002	（K＋Na）0.015
		Na	0.002	0.004	（Na＋K）0.015
		Cu	0.000 7	0.001	—
		Mn	0.001	0.002	—
		Mo	0.005	0.03	0.10
		P	0.000 7	0.004	0.015
		S	0.001	0.001	0.007
		氧化残渣	—	—	0.07
	煅烧损失		0.5	0.5	0.5

3.3 钨粉（GB/T 3458—1982）（表 8.2-77）

表 8.2-77　各种牌号钨粉的化学成分规定

产品牌号		FW-1	FW-2	FW-3
杂质含量/%≤	Pb		0.001	0.001
	Bi		0.001	0.001
	Sn		0.001	0.001
	Sb		0.001	0.001
	As		0.002	0.002
	Fe	0.005	0.030	0.030
	Ni	0.003	0.005	0.005
	Cu	0.001	—	—
	Al	0.002	0.005	0.005
	Si	0.003	0.010	0.010
	Ca	0.003	0.005	0.005
	Mg	0.002	0.005	0.005
	Mo	0.010	0.20	0.20
	P	0.001	0.005	0.005
	C	0.005	0.010	0.010
	O	0.20	0.25	0.20
用途举例		大型板坯钨铼电偶原料	触头合金、高密度屏蔽材料	等离子喷涂材料

3.4 钨条（GB/T 3459—1982）（表 8.2-78）

表 8.2-78　各种牌号钨条的化学成分表

产品牌号		W-1	W-2	W-3	W-4
杂质含量/%≤	Pb	—	—	—	0.001
	Bi	—	—	—	0.001
	Sn	—	—	—	0.001
	Sb	—	—	—	0.001
	As	—	—	—	0.002
	Fe	0.005	0.005	0.010	0.05
	Ni	0.003	0.003	0.005	0.30
	Al	0.002	0.002	0.005	0.005
	Si	0.003	0.003	0.010	0.010
	Ca	0.003	0.003	0.005	0.005
	Mg	0.002	0.002	0.005	0.010
	Mo	0.010	0.010	0.20	0.20
	P	0.001	0.001	0.002	0.005
	C	0.005	0.008	0.010	0.010
	O	0.003	0.003	0.005	0.008
	N	0.003	0.003	—	—
用途举例		钨基合金原料	加工材原料	加工材原料	合金添加剂

3.5 掺杂钨条（GB/T 4189—1984）（表 8.2-79 ~ 表 8.2-80）

表 8.2-79　掺杂钨条的牌号与用途

牌　号	用　　途
WAl_1	供制造高色温灯泡和耐冲击特殊的螺旋灯丝、双螺旋灯丝、发射管阴极和有较高要求的电子管折叠式热丝栅极及其他零件之坯条
WAl_2	供制造电子管、白炽灯泡的螺旋式灯丝和电子管折叠式热丝、栅极、阴极及其他零件之坯条
WAl_3	供制造普通照明灯泡用灯丝、半导体弹簧丝等之坯条

表 8.2-80　掺杂钨条的化学成分

钨牌号	钨含量/% ≥	其他元素总和 /%≤	每种元素含量 /%≤
WAl_1 WAl_2 WAl_3	99.92	0.08	0.01

注：WAl_1 牌号钼含量不大于 0.005%。

编写：潘叶金（中南大学）
　　　陈国兴（金堆城钼业公司）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第3章 钼及其合金

1 钼

1.1 金属钼粉生产

1.1.1 一般钼粉的生产

在钼的提取冶金中，金属钼粉生产的重要性是显然的，钼粉的性能在很大程度上影响钼制品的性能。

钼粉的质量是获得钼和钼合金优越性能的保证。与生产钨粉一样，对钼粉不仅有化学纯度方面的要求，而且也有物理性能和工艺性能方面的要求。在物理性能方面，钼粉的颗粒尺寸、粒度分布、粒形和粒子集聚状态都十分重要；而流动性、压制密度和烧结性能等，则属于粉末的工艺性能。钼粉的物理性能和工艺性能受钼粉生产过程工艺参数的影响，可通过调整工艺参数来加以控制。

原则上，制取金属钨粉的基本理论和工艺方法适用于金属钼粉的生产。工业化钼粉的生产以钼氧化物氢还原为主，钼氧化物氢还原制取金属钼粉的工艺流程和设备与氧化钨还原法生产钨粉相似。

钼粉还原工艺有一阶段、两阶段和三阶段还原法。多数工厂采用两阶段还原法，而且二阶段还原的温度有较大的差别。这是因为在三氧化钼还原成二氧化钼的过程中，会形成低价氧化钼 Mo_4O_{11}。不少研究表明，在一定温度下，Mo_4O_{11} 会与 MoO_3 生成某种低熔点共晶体，其熔点在 550～600℃之间。所以在三氧化钼一阶段还原为二氧化钼时，温度不宜过高，以免 MoO_3 和 Mo_4O_{11} 还未来得及完全转变为 MoO_2 时，温度已升至 550℃以上，引起低熔点共晶体熔化，导致粉末板结，使第二阶段还原得到的钼粉颗粒粗大和粒度分布过宽。

表 8.3-1～表 8.3-4 列出一阶段、二阶段和三阶段还原工艺参数以及三种还原方法的比较。

表 8.3-1 一阶段还原法的工艺参数

设备	舟皿尺寸 /mm	装舟量 /g	推速 /min·舟$^{-1}$	氢气		炉温/K				
				流量 /m^3·h^{-1}	露点 /K	一区	二区	三区	四区	五区
十三管炉	250×35×35	280～300	35	1.0～1.5	<253	673～773	813～873	923～1 023	1 173～1 193	1 173～1 193
四管马弗炉	350×210×35	2 000～3 000	40～60	20～30	<253	773	873～923	1 023	1 153～1 193	1 173

表 8.3-2 二阶段还原法的工艺参数

还原阶段	设备	舟皿尺寸 /mm	装舟量 /g	推速 /min·舟$^{-1}$	氢气		炉温/K				
					流量/m^3·h^{-1}	露点/K	一区	二区	三区	四区	五区
第一阶段	四管炉	300×60×65	250～300	20	0.2～0.3	<263	773～823				
	十一管炉	250×40×35	150～180	20		<263	623	723	793	813	793
第二阶段	十一管炉	250×40×35	200～220	15			1 123	1 193	1 193	1 193	1 153
	十三管炉	250×35×35	250	20	0.8～1.0	<253	1 023	1 123	1 193	1 193	1 153

表 8.3-3 三阶段还原法的工艺参数

还原阶段	设备	舟皿尺寸 /mm	装舟量 /g	推舟速度 /min·舟$^{-1}$	氢气		炉温/K
					流量/m^3·h^{-1}	露点/K	
第一阶段	四管炉	250×40×25	130	20	0.2～0.3		773～823
第二阶段	四管炉	250×40×25	150	30	0.9		1 143～1 163
第三阶段	氢气钼丝炉	640×150×50	3 000～4 000	90	0.8	<243	1 273～1 323

表 8.3-4 三种还原方法的简要比较

还原方法	温度范围 /K	钼粉粒度		粉末含氧量 /%	生产率 /kg·(d·台)$^{-1}$
		松装密度 /g·cm^{-3}	平均粒度 /μm		
一阶段	673～1 193	0.9～1.2	3～6	0.1～0.3	100
二阶段	623～1 193	0.8～1.1	3～4	0.06～0.2	80
三阶段	773～1 323	—	2.5～4	0.01～0.1	65

由于氧化钼氢还原使用的设备与氧化钨氢还原相似，有关氧化钼氢还原的设备见第 2 章叙述。

了解氧化钼与氧化钨氢还原的共性，有助于掌握氢还原的一般规律；而了解氧化钼与氧化钨氢还原的特殊性，将有助于精确地确定和控制氧化钼氢还原的工艺条件，生产出高质量的还原钼粉。

近年来，鉴于用常规方法生产的金属钼粉必须通过粉末压制、烧结等一系列工序才能得到致密金属钼，生产过程十分复杂，国外还开发了以钼的氧化物为原料，通过铝热还原直接制备可用于电子束精炼的粗金属钼的方法。

1.1.2 球形钼粉的生产

将非球形颗粒加入到射流等离子体中，使颗粒表面或整体呈熔融状态，利用熔滴的表面张力而收缩，在形成球形的同时也进行了精制，球体形状通过冷却而保留下来，这就称为等离子球化过程。

1.1.3 高纯钼粉的生产

以钼粉或含钼废料为原料，经酸溶-离子交换-氢还原制取高纯钼粉日益受到重视。

钼粉－酸溶－离子交换－氢还原工艺：日本东芝公司横滨金属与制品厂采用这一工艺，成功地获得了高纯钼粉，见表 8.3-5。

表 8.3-5　高纯钼粉的化学组成　10^{-6}

品名	纯度/%	Na	K	Fe	Ni	Cr
4N－Mo	>99.99	<20	<20	<20	<20	—
5N－Mo	>99.999	<0.05	<0.05	<0.4	<0.4	<0.4

1.1.4 含钼废酸液－离子交换－氢还原工艺

电子元件酸洗废液含（g/L）：Mo 106.3；HNO_3 440；H_2SO_4 335。稀释后流经充填 Kϕ－1 型或 Cϕ－5 型磷酸型阳离子树脂的交换柱，再用 10%～12% NH_4OH 溶液洗解吸，解吸液含 Mo 60～160 g/L，蒸发结晶所得仲钼酸铵纯度为 99.99%，用它为原料制取高纯钼粉。

1.1.5 超细钼粉

超细钼粉的粒度通常为 5～100 nm，它具有特殊的力学、电学、磁学、热学、光学及化学性能。超细钼粉通常用于粉末冶金、特种陶瓷及电气元件的生产。在普通粒度的钼粉中加入 3%～5%的超细钼粉进行压制成形烧结，可使烧结温度大为下降，并能得到致密度高的钼及钼合金制品。因此，国内外在这方面的研究开发均极为关注，例如，奥地利 Plansee 公司，德国 Herman C. Starck 公司，日本东芝公司，俄罗斯科学院及中南大学等单位在这方面的研发工作都卓有成效。

1）五氯化钼分馏精制－氢还原工艺　以各种含钼废料（如钼垂熔条的夹头部分，钼材加工边角料及废钼丝等）或钼精矿为原料，在约 600℃用氯气氯化出粗 $MoCl_5$。利用 $MoCl_5$ 与各种杂质氯化物蒸气压的差别，将 $MoCl_5$ 于 190℃在氯气流中升华，即可得到下列组成的 $MoCl_5$ 提纯物（10^{-6}）：Fe 500，Si 10，Cu 3，Mg<1，Ag<1，Ca 痕量，Al、Pb、Zn 未检出。为除去能与 $MoCl_5$ 生成共晶而不易除去的 $FeCl_3$，可将于 190℃在氯气流中升华的气态 $MoCl_5$ 通过加热至 300℃的 NaCl 吸附层，此时气体中的 $FeCl_3$ 与 NaCl 形成蒸气压低的 $NaFeCl_4$ 而被除去。

此外，MoS_2 氯化得到的粗 $MoCl_5$（气态）通过 300℃的 NaCl 吸附层，经二次升华—吸附处理得到高纯 $MoCl_5$，其化学分析如表 8.3-6。

表 8.3-6　$MoCl_5$ 的化学分析　10^{-6}

元　素	Fe	Cu	Si	Mg	Ca	Ag	Al	Pb	Zn
粗 $MoCl_5$	520	200	20	2	2	痕	130	痕	痕
1 次升华	10	<1	<10	<1	<1	痕	—	—	—
2 次升华	5	<1	<3	<1	<1	痕	—	—	—

由表 8.3-6 可见，经二次升华－吸附处理，$MoCl_5$ 的纯度达到 5 N 的水平，它既可用于氢还原制取高纯超细钼粉，也可用于生产高纯的钼化学、化工产品。

高纯 $MoCl_5$ 于 800～1 000℃进行氢还原，所得钼粉的化学成分与市售最纯钼粉的比较见表 8.3-7。

表 8.3-7　$MoCl_5$ 氢还原钼粉与市售钼粉的化学成分　10^{-6}

元素	Fe	Si	Cu	Mg	Ag	Ca	H	O	N	C	Cl
超细钼粉	<2	<3	<1	<1	<1	痕	7	910	20	<100	1 400
市售钼粉	60	20	2	<1	<1	痕	4	1 120	20	120	—

超细钼粉经 300℃氢气处理后，含氯量由 1 400×10^{-6}降至 100×10^{-6}；钼粉粒度为 20～50 nm，松装密度为 0.06 g/cm³，较市售钼粉（2.37 g/cm³）低很多，仅为金属钼理论密度的 0.59%。

2）高纯 MoO_3 等离子氢还原工艺　等离子技术是一门新兴的科学技术，多用于切割、喷涂、焊接及制备高纯材料等。等离子冶金是等离子空间技术、等离子机械加工及等离子熔炼等技术得到比较广泛应用才发展起来的新技术，是利用等离子体所产生的高温及激发状态下高能粒子来进行化学反应以获得所需产品的冶金过程。

在高纯 WO_3（MoO_3）等离子氢还原制备超细钨（钼）粉方面，俄罗斯已有成功的工业化经验。圣彼得堡工业大学用 MoO_3 等离子氢还原制备超细钼粉，产品超细钼粉中杂质含量见表 8.3-8。

表 8.3-8　超细钼粉的杂质含量　$/10^{-6}$

杂质	Al	As	C	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sn	W
含量	10	50	1 200	60	20	50	30	20	50	10	10	40	30	220	40	30	400

MoO_3 等离子氢还原与传统的 MoO_3 氢还原工艺的比较见表 8.3-9。

表 8.3-9　两种氢还原工艺的比较

工艺名称	单位消耗			
	电能 /kWh·kg⁻¹	H_2 /m³·kg⁻¹	N_2 /m³·kg⁻¹	水 /m³·kg⁻¹
等离子氢还原	8.00	1.13	0.003	0.87
传统氢还原	10.8	4.62	0.003	1.23

1.2 钼的粉末冶金

1.2.1 压制

钼粉的成形原理及方法与钨粉相同，在此仅介绍钢模压制成形和冷等静压制成形。

1）钢模压制成形　表 8.3-10 为钼粉钢模压制工艺制度实例。图 8.3-1 为钼粉钢模时压坯密度与压制压力的关系，表 8.3-11 为钼粉粒度对压坯密度的影响。

表 8.3-10　钼粉钢模压制工艺制度实例

项　目	润滑剂：甘油加入量	酒精加入量/%	混合每次数量/kg	时间/min	坯条规格/mm	单重/kg	单位压力/MPa
Mo－1 Mo－2	1:1	0.2～0.5	20～40	40～120	14×14×600 16×16×600 20×20×600 24×24×600	0.70～0.75 0.9～1.0 1.30～1.40 1.80～2.00	200～400

表 8.3-11　钼粉粒度对压坯密度的影响

规格/mm	单位压力/MPa	松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	单重/g·根$^{-1}$	相对密度/%
14×14×600	0.3	1.0	720	60.0
14×14×600	0.3	0.848 4	680	57.0
14×14×600	0.3	0.655 7	610	51.0

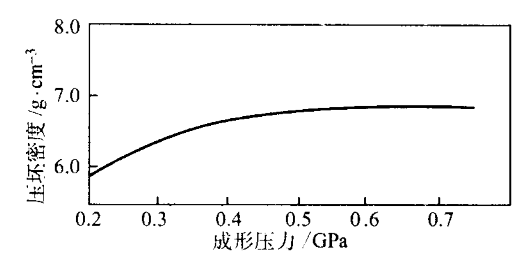


图 8.3-1　钼粉钢模压制时压坯密度与压制压力的关系
（钼粉平均粒度 4.6 μm，单向压制）

2）等静压制成形　表 8.3-12 为钼粉冷等静压制成形工艺条件实例。图 8.3-2 为钼粉冷等静压制时压坯密度与压制压力的关系，图 8.3-3 为钼粉冷等静压时压坯密度与粉末粒度的关系。

表 8.3-12　钼粉冷等静压成形工艺条件实例

项　目	Mo-1	
	板坯	棒坯
松装尺寸/mm	30×80×500	ϕ86×900
单重/kg	3.8～4.0	17～20
压力/MPa	200	200
保压时间/min	2	3
压后尺寸/mm	(22～26)×(60～65)×(380～400)	ϕ73×740

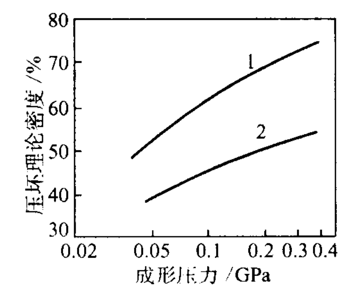


图 8.3-2　钼粉冷等静压制时压坯密度与压制压力的关系
1—平均粒度 4.2 μm　2—平均粒度 1.4 μm

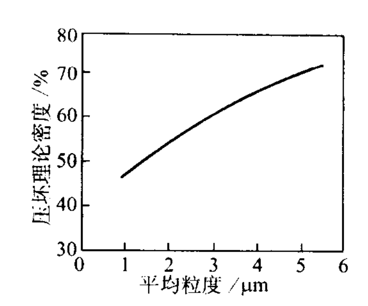


图 8.3-3　钼粉冷等静压制时压坯密度与压制压力的关系
（成形压力 200 MPa）

1.2.2　烧结

钼及其合金坯的烧结与钨及其合金的烧结机理和方法基本相同，在此主要介绍烧结的工业应用。

1）预烧结及机理　钢模压制的钼压坯强度和导电性都很差，因此，在进行高温烧结前一般都要进行预烧结。在氢气保护下，将压坯进行低温预烧，使其具有一定的强度和导电性，以便有利于进行以后的高温烧结。

经过预烧结后有利于钼压坯吸附的气体、水分和有机物的挥发、内应力的消除、颗粒氧化薄膜被还原，通过扩散而使金属接触大大增加，孔隙逐渐充填。压坯强度提高。

预烧结的设备一般采用单带马弗炉（见图 8.3-4 示意图），外形尺寸为 2 700 mm×780 mm×1 670 mm，主体尺寸为 1 230 mm×720 mm×620 mm，炉管尺寸为 1100 mm×170 mm×125 mm，炉管材质为刚玉，功率为 20 kW。舟皿材质为不锈钢，规格为 680 mm×140 mm×30 mm，厚 3 mm。

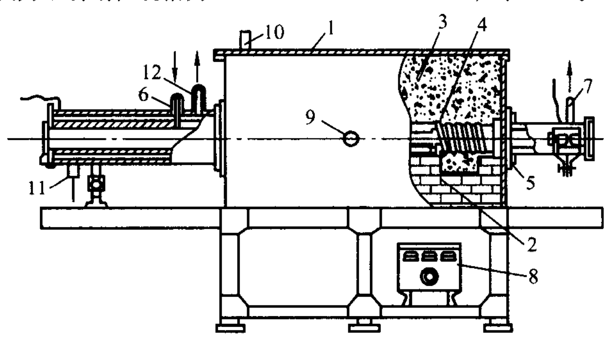


图 8.3-4　单带马弗炉示意图
1—炉壳；2—高铝砖；3—保温材料；4—钼丝；5—炉管；6—氢气进口；7—氢气出口；8—调压器；9—辐射高温计孔；10—炉壳氢气进口；11—冷却水进口；12—冷却水出口

表 8.3-13 为钼及其合金坯预烧结工艺参数实例。

表 8.3-13　钼及其合金坯条的预烧结工艺参数实例

牌　号	名　称	规格/mm	预烧结温度/℃	保温时间/min
Mo-1，Mo-2	丝、棒材	14×14×600	1 000～1 200	40～60
		18×18×600		
		20×20×600		
	粗棒材	ϕ（68～73）×（150～173）	1 300～1 400	120
	板坯	（22～28）×（105～120）×（630～730）	1 200～1 300	120
MoW20，MoW50	丝坯	12×12×400	1 100～1 200	40～60

2）钼的中频感应烧结　钼及其合金的高温烧结机理和设备与钨及其合金相同，也可采用垂熔烧结，是钼及其合金压坯进行金属化转变及排除杂质的过程。在此仅介绍中频感应炉的结构及工艺制度。

中频感应炉炉体装置示意图见图 8.3-5、图 8.3-6，烧结工艺参数实例见表 8.3-14。

表 8.3-14　纯钼制品烧结工艺实例

温度/℃	升温时间/h	保温时间/h
室温～1 200	4～5	1
1 200～1 500	3	2
1 500～1 700	2	2
1 700～1 850	1.5	4～6
冷却		8～10

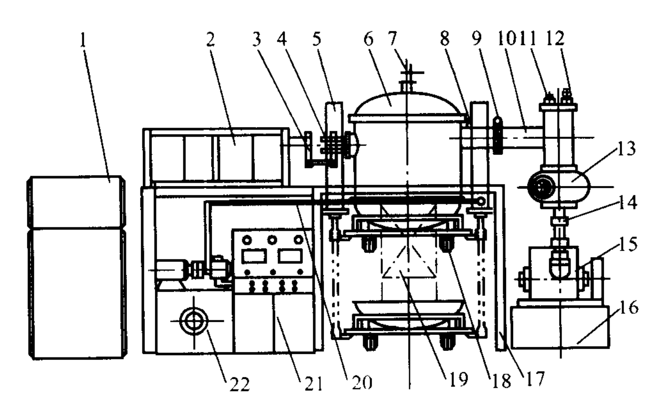


图 8.3-5 氢气、真空两用和可上、下装料两用中频感应烧结炉示意图

1—电源柜；2—电容器；3—铜排；4—引出电；5—提升液压缸；6—炉体；7—光学测温装置；8—泻瀑器；9—真空阀门；10—真空管道；11—热偶规管；12—真空继电器；13—罗茨泵；14—放气阀；15—机械泵；16—支架；17—台架；18—拖动装置；19—工作区；20—液压管道；21—控制柜；22—液压站

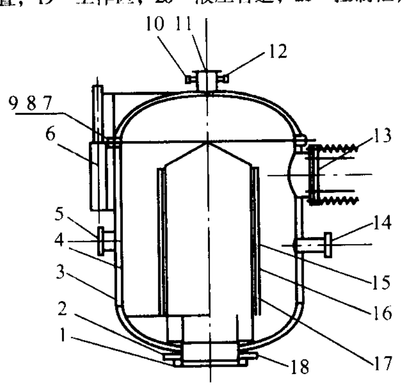


图 8.3-6 中频感应烧结炉炉体装置示意图

1—法兰；2—出气口；3—外壳体；4—内壳体；5—侧面观察窗；6—开盖机构；7—下法兰；8—上法兰；9—锁紧机构；10—进气口；11—炉顶观察窗；12—出水口；13—防爆机构；14—真空机组接管；15—坩埚；16—保温层；17—感应线圈；18—进水口

中频感应烧结炉的规格一般是根据它的功率和坩埚尺寸来表示。

1.3 致密钼及其合金的其他生产方法

1.3.1 熔炼法

1）真空电弧熔炼　真空电弧熔炼钼普遍采用水冷铜结晶器与自耗电极，其熔炼参数实例如表 8.3-15。

表 8.3-15 真空电弧熔炼工艺参数

项　目	参　数
坩埚直径/mm	ϕ150
电极直径/mm	ϕ100
熔炼次数	2
熔炼电流/kA	7.0～7.2
按坩埚断面计电流密度/A·cm^{-2}	39.5～41.0
熔炼电压/V	46～48
稳弧磁场/A·匝	2 500
真空度/Pa	(6.7～12.0) ×10^{-2}

美国克莱麦克斯钼冶公司（Climax Mo）设计出可以直接用钼粉作原料的真空电弧熔炼炉。这种设备可以用钼粉连续压制电极，采用直径 230 mm 的最大结晶器，可以炼出 450 kg、高 1.33 m 的钼锭。

真空电弧熔炼钼的除杂效果见表 8.3-16。

2）电子束熔炼　钼的电子束熔炼在 3 173～3 273 K 下进行，其熔炼参数实例见表 8.3-17。

EMO－200 型电子束炉的技术参数见表 8.3-18。

电子束熔炼得到的钼锭的晶粒结构比电弧熔炼得到的钼锭更粗，因此甚至少量的杂质也能在晶粒边界上生成密实的薄膜，从而大大损害钼锭的加工性能，氧特别有害，因此采用各种脱氧剂脱钼锭中的氧。脱氧剂中最有效的是碳。铝、钛和锆等也可用作脱氧剂。除杂效果实例见表 8.3-19。

表 8.3-16 真空电弧熔炼钼的除杂效果 10^{-6}

钼的形态	Sn	Pb	Cd	Bi	Cu	Sb	Zn	Mg	Si	Al	Fe	O	N	H	C
钼粉	1	1	<1	<0.1	70	<1	<4	10	50	17	200				
钼条	1	0.7	<1	<0.1	14	<1	<4	10	30	12	170	5～70	1～40	1～3	20～30
熔炼钼锭	<1	0.6	<1	<0.1	6	<1	<4	5	13	5	20	2～20	1.1	1～2	200～400

表 8.3-17 电子束熔炼的技术参数

项　目	参　数	
原料尺寸/mm	ϕ70（一次锭）	
铸锭直径/mm	ϕ70	ϕ92
熔炼次数	1	2
真空度/Pa	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}
熔化功率/kW	70～75	90～95
熔炼速度/kg·h^{-1}	25～30	28～32
比电能消耗/kW·h·kg^{-1}	2.5～2.6	2.9～3.2
成锭率/%	91	95

表 8.3-18 EMO－200 型电子束炉的技术参数

项　目	参　数
加速电压/kV	27
电子束功率/kW	200
真空泵能力	
扩散泵/L·s^{-1}	3 000
机械泵/m^3·h^{-1}	3 600
结晶器尺寸/mm	ϕ230，ϕ150，ϕ80
铸锭的最大长度/mm	1 500
铸锭单重/kg	480
重熔坯料尺寸/mm	
长度	2 200
直径	150
截面	200×200

表 8.3-19 电子束熔炼钼的除杂效果 10^{-6}

钼的形态	Fe	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Ca	W	O	N	C	H
钼粉	100～200	50	20	50	90	300	800～1 200	10	140	
熔炼钼锭	10	10	10	10	20	300	13～18	8～10	60	5

3）区域熔炼　与钨一样，可以采用区域熔炼的方法得到纯度很高的钼。钼中杂质的分配系数见表 8.3-20。

表 8.3-20 区域熔炼熔炼钼中杂质的分配系数

杂　质	W	Ti	Zr	Fe
分配系数 K_0	1.5	0.18	0.4	0.3

区域熔炼除杂效果见表 8.3-21、表 8.3-22 及图 8.3-7、图 8.3-8。

表 8.3-21 钼区熔中纯度与区熔次数的关系

材　料	试样直径 /mm	区熔次数	质量损失 /%	电阻率比值 ($R_{298\,K}/R_{4.2\,K}$)
钼原料	8	—	—	50
钼单晶	8	1	15	60
钼单晶	8	3	50	740
钼单晶	8	5	63	3 000

表 8.3-22 钼的区熔除杂效果 10^{-6}

杂质元素	W	Fe	Si	Al	Cu	Ni	Co	Cr	C	O	N	H
工业纯钼	400	400	100	10	200	50	30	10	400	400	10	10
区熔后	100	<1	50	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<20	<10	≤1	≤1

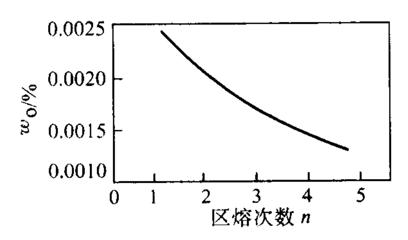


图 8.3-7 钼中氧含量与区熔次数的关系

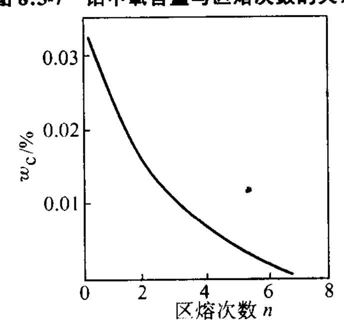


图 8.3-8 钼中碳含量与区熔次数的关系

1.3.2 化学气相沉积法

用化学气相沉积法直接生产的致密金属钼制品有三种类型：

1）表面涂层　在器件或零件表面沉积钼薄层，起抗腐蚀或某种功能作用；

2）复合材料　开发具有优异性能的新型材料；

3）异形制品　管状、盘状坩埚等复杂形状的制品。

化学气相沉积法生产钼制品的方法主要有两种类型：

1）卤化物氢还原法　$MoX_6 + 3H_2 \longrightarrow Mo + 6HX$

2）化学气相迁移"水循环"法　$Mo + 3H_2O \longrightarrow MoO(OH)_2 + 2H_2$

从生产难易、操作繁简、毒性大小、成本高低、品质优劣等考虑，目前进入工业生产阶段的主要只有卤化物氢还原法。其中应用最广的是氯化物氢还原制取钼镀层及复合材料和氟化物氢还原制取异形致密金属制品。

图 8.3-9 为氯化钼氢还原制取钼镀层和复合材料的装置简图。

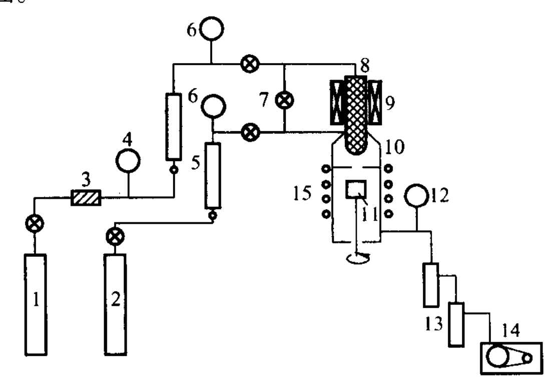


图 8.3-9 化学气相沉积装置简图
1—氯气瓶；2—氢气瓶；3—氯气干燥系统；4—氯气压力计；5—流量计；6—压力计；7—控制阀；8—钼屑；9—炉子；10—气体混合室；11—试样；12—真空计；13—冷阱；14—机械泵；15—感应线圈

化学气相沉积制取钼制品不需要经过制粉和成形阶段，沉积过程不仅是成形过程，同时还起提纯作用，能够制得纯度非常高、密度可达到理论密度的钼镀层和钼制品，因此此法得到越来越广泛的应用。图 8.3-10 示出氟化钼氢还原法制取钼制品的装置简图。

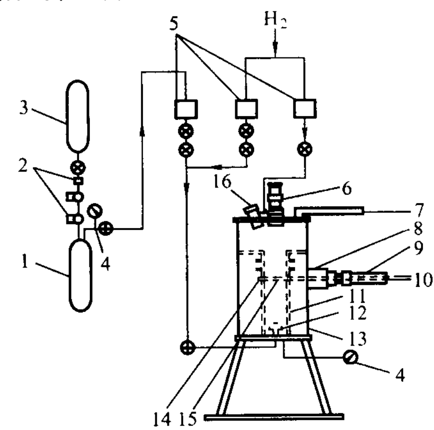


图 8.3-10 氟化钼氢还原法制取钼制品的装置简图
1—闪蒸室；2—程序控制阀；3—混合氟化物加料器；4—压力计；5—流量计；6—显微镜；7—接冷阱和机械泵；8—球阀；9—O 型密封圈；10—热电偶；11—氧化铝管；12—鼓泡搅拌器；13—聚四氟乙烯炉室；14—感应线圈；15—心轴；16—光源

1.3.3 物理气相沉积法

六羰基钼热分解是物理气相沉积制取钼镀层的重要手段之一。

羰基钼分解的主要反应为：

$$Mo(CO)_6 \longrightarrow Mo + 6CO$$

依据分解条件（温度、浓度和设备结构等）不同，可按均相机理（在气相中形成钨晶核）和多相机理（在固体表面上沉积）进行。

羰基钼热分解 $Mo(CO)_6 \longrightarrow Mo + 6CO$，因为简单易行，在 $133 \times (10^{-4} \sim 10^{-3})$ Pa 的真空条件下，可在很宽的温度范围内（300～800℃）沉积，因此，这个方法被广泛用于制取致密钼镀层。还可以在加热的钼基体上（例如钼丝上）沉积钼，在这种情况下，获得致密的适合于压力加工的毛坯。

1.3.4 钼单晶

1）卤化冶金法　以卤化冶金法可得到纯度很高的钼粉，

进而制取单晶钼。卤化钼有二氯二氧化钼及碘化钼等。

MoO_2 于160℃经氯化而制得二氯二氧化钼，将其放于净化的氯气中，加热至170~180℃进行提纯，提纯产物于800℃用纯氢还原成钼粉，再用200 MPa的压力压制成形，然后在真空电子束炉中熔炼，所得钼坯锭经区域熔炼制取单晶，它的 $R_{25℃}/R_{-198℃}=30\,000$（比电阻），其杂质含量见表8.3-23。

表8.3-23　二氯二氧化钼至钼单晶过程中的杂质含量情况　10^{-6}

杂质元素	二氯二氧化钼原料	提纯后二氯二氧化钼	氢还原后的钼粉	钼单晶
Si	1	1	1	0.1
Fe	1	<1	<1	0.3
Al	—	<1	<1	<0.1
Ca	2	—	—	<0.3
Mg	2	<1	<1	0.3
Na	—	<10	<10	0.1
Mn	—	<1	0.3	<0.01
Ni	—	<1	0.05	<0.011
W	50	<50	<50	0.3
Cr	—	<1	0.05	<0.01
P	—	—	—	0.03
Pb	1	<1	<0.11	<0.3
Bi	1	<1	0.05	<0.03
Nb	5	<5	<5	0.3
Cu	1	<1	<0.5	<0.1
C	—	—	—	<1
N	—	—	—	<1
O	—	—	—	<1

由高纯碘与钼粉在密封去氧的石英管内加热到350℃即可合成碘化钼，将其在纯氢中逐步升温至800℃，则被还原成金属细粉，经200 MPa的压力压制成形，再用真空电子束炉熔炼，钼锭经3次区域熔炼后所得单晶钼的杂质含量见表8.3-24。

表8.3-24　碘化钼提纯过程中杂质含量情况　10^{-6}

杂质元素	钼原料杂质	钼单晶杂质
Si	50	1.3
Fe	10	<0.3
Al	10	<0.1
Ca		<0.2
Mg	5	<0.2
Na		3
Mn	1.0	<0.1
Ni	2	<0.1
W	50	1.0
Cr	—	<0.1
P	1	<0.03
Pb	1	0.02
Bi	1	<0.03
Nb	5	0.3
Cu	5	<0.1
C	50	<5
N	30	<1
O	—	<1
I	—	<0.03
S	—	<0.1

2）电子束-区域熔炼法　采用区域熔炼法也可获得高纯钼或单晶钼。通常是在真空条件下进行电子束-区域熔炼，试样尺寸为 ϕ（6~8）m×（100~200）mm，真空度为 $10^{-4}\sim10^{-5}$ Pa，熔区移动速度为100~300 mm/h。钼的区域熔炼除杂效果见表8.3-25及表8.3-26。

表8.3-25　钼区熔中纯度与区熔次数的关系

材　料	试棒直径 mm	区熔次数	$R_{298K}/R_{4.2K}$
钼原料	8	—	50
钼单晶	8	3	740
钼单晶	8	5	3 000

表8.3-26　钼区熔除杂效果

材　料	杂质含量/10^{-6}						
	Ca	Na	C	K	Fe	Si	O
钼原料	10	20	70±20	40	10	20	5±3
钼单晶	<1	<10	<15	<10	<10	<1	<1

注：原料为电子束熔炼钼锭。

2　钼合金

现代高新技术的迅猛发展为钼的新应用开辟了广阔前景，高科技对钼性能提出的要求在许多方面已经超出了已有的或传统性用途中所需的性能要求。一方面要求承受的温度越来越高，另一方面要求在室温下延展性和可焊性要好。由于纯钼的塑-脆转变温度和再结晶温度不太高，严重制约了其使用的范围。因此，发展高性能的钼合金，成为钼业可持续发展的关键。

钼作为一种高效多能的合金化元素，不仅在钢中添加显示出独特的作用，也能与多种有色金属生成性能优良的合金。目前，工业上大批量生产的钼合金主要有TZM合金、钼铼合金及其他含钼材料如钼-铜假合金、二硅化钼等。

2.1　TZM合金

2.1.1　合金成分与性能

工业生产中最早的钼合金为钛锆钼合金，它是在Mo-0.5Ti（Mo-0.5Ti-0.01~0.04C）合金的基础上通过加入锆而形成的。在难熔金属中以强度高、良好的导热导电性及线胀系数低、再结晶温度高，同时又比较容易加工而著名，尤其是钛、锆、碳含量较低的TZM合金，在钼合金中更是佼佼者。

TZM合金的成分是：Ti0.4%~0.55%，Zr0.06%~0.08%，C0.01%~0.04%，余量为Mo，合金元素总量不超过1%。加入Zr不仅使合金进一步强化和提高再结晶温度，而且扩大C在Mo中的溶解度，并使合金具有热处理敏感性。此合金的组织结构，通常是在Mo的α固溶体的基体上明显分布有块状Mo-C和少量弥散的TiC、ZrC。就是这些少量的元素，使钼的力学性能不论是室温还是高温都大为提高，再结晶温度比纯钼高300℃左右，与钨相比，钨的强度虽然要比钼合金高一些，但由于钨的密度19.3 g/cm³是TZM钼合金（10.2 g/cm³）的1.87倍，因此TZM合金的比强度比纯钨高。

TZM合金的生产方法有熔炼法及粉末冶金法两种。采用粉末冶金法可以节省真空自耗电弧炉、大型挤压机和锻锤以及相应的高温加热炉等大型设备，使工序简化，生产周期缩短，消耗降低，生产能力及成品率成倍提高，因此成本大大降低。表8.3-27为这两种生产方法生产的钼合金板材的性能比较。

表8.3-27 粉末冶金TZM、粉末冶金纯钼、熔炼TZM以及熔炼Mo-0.5Ti板材的性能

性能		粉末冶金TZM板 (0.5 mm)	粉末冶金纯钼板 (1.0 mm)	熔炼TZM板 (0.5 mm)	熔炼Mo-0.5Ti板 (1.5 mm)
室温抗拉强度/MPa		1 140~1 210	980~1 110	1 080	900
室温伸长率/%		7.5~13.0	12.0~14.0	10.0	14.0~16.5
1 000℃抗拉强度/MPa		700~720	290	630	320
1 000℃伸长率/%		5.2	5.5	—	16.0
1 200℃抗拉强度/MPa		320~360	约99	500	180
1 200℃伸长率/%		9.0	10.0	11.0	25.0
1 300℃抗拉强度/MPa		190~210	88	370	93
1 300℃伸长率/%		11.5~13.5	—	8.0	50
1 400℃抗拉强度/MPa		140~170	—	190	80
1 400℃伸长率/%		11.0~16.0	—	21.5	23.5
1 200℃持久性能/MPa		59(7 h30 min)	34(15 h30 min)	130(98 h)	34(120 h)
弯曲塑-脆转变温度/℃		-95	-45~-70	—	-60
再结晶温度/℃	开始	1 200	950~1 000	1 300	约1 000
	终了	1 600	~1 300	1 600	1 300

2.1.2 TZM合金棒材的生产

1)合金锭坯的制备 粉末冶金TZM粉是在高纯钼粉中加入0.55%(质量分数)氢化钛粉,0.12%(质量分数)氢化锆粉及0.05%(质量分数)碳粉,于V型混料桶内,混料24 h而成,合金元素在钼粉中分布均匀。

氢化钛、氢化锆和碳粉的纯度在99.5%以上,混合均匀的粉在196 MPa压力下等静压成形,压坯密度为7.2 g/cm^3。然后在感应加热炉中通氢烧结,烧结后的密度一般都在9.5 g/cm^{3}以上。

2)合金棒的加工 TZM钼合金热变形加工比较困难,尤其圆棒,若不经过热挤压变形而直接锻造,合金的成品率则相当低。因此烧结后的合金锭,首先应进行热挤压开坯,然后再锻造,然而此加工工艺对提高合金的力学性能有不利影响,但如果工艺合理,控制好加热温度及热挤压和锻打时的变形量,可以使TZM合金的力学性能达到理想状态的。

由于TZM合金是属于脆性材料,锻打时易产生裂纹,在锻造时必须采用大变形量并快速锻打,否则锻坏的可能性较大。

2.1.3 TZM合金板材的生产

1)板坯的制备 TZM板坯,是用高纯钼粉与氢化钛粉、氢化锆粉及石墨粉按比例混合6 h,经冷等静压(压力为150 MPa)成形,在氢气保护下于2 100℃保温4 h烧结而成。钼粉在的平均粒度为5.75 μm,松装密度为0.72 g/cm^3,比表面为168.3 cm^2/g。板坯尺寸约为300 mm×170 mm×30 mm,相对密度为97%左右,硬度为240~243HV。

2)板材的轧制 将30 mm厚的板坯经1 350℃热轧(变形量为83%)至4.5 mm,换向在700~750℃轧至1.2 mm,总变形量为95%。经900℃退火消除应力后,在600~700℃纵轧至0.7 mm,再经850℃退火消除应力后在200~300℃冷纵轧成0.5 mm的成品板材,总变形量为98%。板材最大规格为(1 000~1 300)mm×(420~430)mm×0.5 mm。

在板材的轧制过程中,轧至4.5 mm之后经过一次换向,换向前的变形量为83%,换向后由4.5 mm轧至0.5 mm,变形量为90%。

2.1.4 TZM合金顶头的生产

TZM合金顶头按其生产方法可分为铸造顶头,粉末冶金顶头和加工变形态顶头3种。其工艺流程如下。

1)铸造TZM顶头,是将含碳钼条、纯钛片、纯锆片组成电极经真空自耗电弧炉熔炼成锭。真空度为133~400 Pa,电压为30~32 V,电流密度为0.40~0.45 A/mm^2,熔炼速度为0.8~0.9 kg/min。该顶头平均使用寿命为100次。

2)粉末冶金TZM顶头,是将高纯钼粉、氢化钛粉、氢化锆粉、碳粉经过混合后装入橡胶模中用150~200 MPa压力进行压制,然后将压坯在氢气或真空条件下于75%~80%熔点的温度下,保温3~5 h进行烧结,产品密度为9.3~9.6 g/cm^3。该顶头平均使用寿命为300次。

3)加工变形态TZM顶头,是将铸造合金锭或粉末冶金锭加热到1300℃进行锻造或挤压变形,称为加工变形态TZM顶头,该顶头平均寿命为400次。

TZM顶头的生产工艺流程见图8.3-11所示。

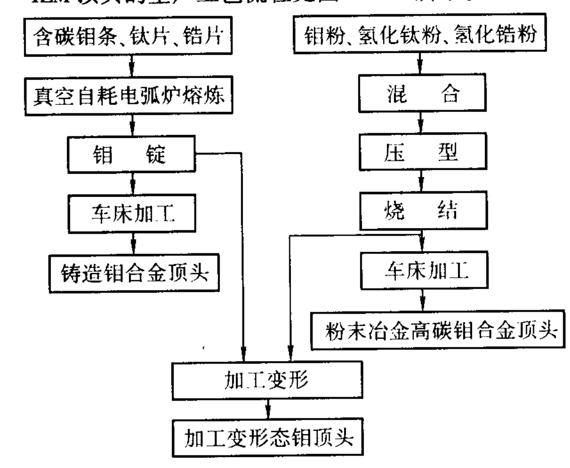


图8.3-11 TZM顶头的生产工艺流程图

2.1.5 应用

TZM合金由于具有优良的高温强度,较高的再结晶温度,良好的导热性,在航天、航空等领域得到广泛应用,如用来作喷管材料、喷嘴材料、配气阀体、燃气管管道材料、电子管中的栅极材料,还可作X射线旋转阳极零件、压铸模具和挤压模具、高温炉中的发热体及隔热屏等,原子能反应堆中包壳材料及各种阀门。TZM合金还非常适合作不锈钢热穿孔的顶头,穿孔钢管内壁质量好,使用寿命长。加入少

量稀土元素的TZM合金有较高的再结晶温度，再结晶时的延性较普通钼材高5倍。

此外，其他钼合金如TZC合金，是一种源于TZM而成分有较大改变的合金，具有高合金含量、高性能。用添加元素Hf代替Ti，发展成二个系列的高温高强的钼合金：MHC（Mo-Hf-C系）和ZHM（Mo-Hf-Zr-C系）。以Hf代替Ti，用形成双相组织的方法强化钼时，碳化物相对钼的高温行为影响很大，其中尤以HfC最有效，ZrC次之，TiC由于熔点较低，可能很快地聚集，组织粗化，因而强化效果差些。研究表明，ZHM比MHC具有更佳的性能。

在MHC系中，Mo-1Hf-0.05C是代表性的合金，现已进入工业规模生产，用粉末冶金法制得的锭子质量达5 t、直径为1 300 mm。这种合金经过锻造变形量达60%时，在950～1 250℃温度下的抗拉强度比TZM的要高出20%，各方向的伸长率约10%。

2.2 二硅化钼

2.2.1 性能

$MoSi_2$是Mo、Si二元合金系中含硅量最高的一种中间相，它具有金属和陶瓷的双重特性：很高的熔点(2 030℃)，但略低于单质金属Mo的熔点（2 610℃)；极好的高温抗氧化性，几乎是所有难熔金属硅化物中最好的，其抗氧化温度可达1 600℃以上，与SiC等硅基陶瓷相当；适中的密度（6.24 g/cm^3)；较低的线胀系数（8.1×10^{-6} K^{-1})；良好的电热传导性［电阻率为21.50×10^{-6} Ω·cm，热导率25 W/(m·K)］。被认为是继Ni、Ti超合金（使用温度800～1 000℃）和结构陶瓷（使用温度>1 000℃）之后出现的极具竞争力的高温结构材料。

2.2.2 合成方法

对于$MoSi_2$的合成，传统的方法如电弧熔炼、铸造或粉末压制/烧结等，至少需要考虑两个重要的因素：首先，传统的熔炼方法被$MoSi_2$的高熔点所阻碍；其次，在材料合成过程中氧会与硅反应形成SiO_2第二相而存在于$MoSi_2$基体中，降低材料的力学性能。因此，近年来又研究和发展了几种新的合成方法。

1）机械合金化（MA） 机械合金化（MA）是一种通过机械—化学的作用，使纯元素的混合物经高能球磨而合成新材料的方法。用MA技术合成的$MoSi_2$和$MoSi_2$基高温结构材料具有较高的热压密度，较低的热压固结温度（比普通烧结低400℃左右)，相当好的化学均匀性和良好的室温硬度。

2）自蔓延高温合成（SHS） 自蔓延高温合成（SHS）是利用反应物间的化学反应完成新材料合成的技术。采用SHS技术合成$MoSi_2$和Mo_5Si_3基高温结构材料时，是在一定的气氛中点燃粉末压坯，使其发生化学反应，所放出的生成热使邻近物料温度骤然升高而引发新的化学反应，并以燃烧波形式蔓延通过整个反应物，使合成反应在体系中自发完成。

3）低真空等离子喷涂沉积（LVPD） 低真空等离子喷涂沉积（LVPD）是在低真空环境内，使其内的惰性气体（氮气或氖气）形成高速等离子体，将喷涂材料粉末熔化并随等离子流撞击基体而沉积，形成晶粒尺寸非常小、化学均匀性好和接近产品最终形状的材料。采用LVPD法合成的$MoSi_2$和$MoSi_2$基高温结构材料，其相对密度达95%～98%，并呈现出高度细化的显微组织，其硬度和断裂韧性大大提高。

4）固态置换反应 固态置换反应简单地称作扩散相变，是2～3种元素或化合物反应生成热力学稳定的新化合物的过程。利用该技术原位合成Si/$MoSi_2$复合材料时，发生反应，所形成的SiC长时间在高温下可导致球化，使复合材料的裂纹扩展并不伴随传统的脆性行为，而是呈现出裂纹的偏转和分支。

5）放热扩散（XD） 放热扩散（XD）是将两种高温相的元素粉末在有第三种相存在的情况下进行加热，在一定温度下发生放热反应，并在基体内形成微米尺寸的粒子。利用XD技术合成$MoSi_2$基高温结构材料时，所用的增强剂材料有TiB_2、ZrB_2、HfB_2和SiC等。而SiC/$MoSi_2$显示出最高的抗氧化能力。

从以上对材料合成方法的分析可以看到，要使材料获得较好的性能并投入实际应用，可采用几种方法的合理组合、如在低真空等离子体喷涂沉积技术中引入固态置换反应就可大大加速其不活泼的反应，并形成均匀分布的弥散体。

2.2.3 应用

1）电炉发热元件方面 $MoSi_2$最先是作为电炉发热元件材料而被开发应用的。目前，$MoSi_2$发热元件已实现了工业化生产，其中尤以瑞典Kanthal公司的产品最为著名，我国上海电炉研究所和嵩山高温元器件集团有限公司也有较好的$MoSi_2$发热体产品。这种发热体与SiC发热体相比，不仅具有使用温度高的优点，而且不会随使用时间的延长发生“老化”问题。但是，纯$MoSi_2$发热体在使用过程中存在着强度低、安装困难等缺点。因此，目前常用的解决办法是加入SiC、Al_2O_3和Mo_5Si_3等第二相进行改性或制成复合发热体。其中$MoSi_2$/SiC复合发热体不仅具有比纯$MoSi_2$更好的高温抗氧化性，同时SiC颗粒构成骨架结构并承受荷重，使$MoSi_2$-SiC复合发热体在高温时不发生软化变形。因此，可以同SiC发热体一样采用水平安装，大大简化了安装方法。另外，对$MoSi_2$采用WSi_2进行合金化，用部分W取代Mo制成（Mo，W）Si_2合金型发热体，不仅可使发热体的强度有所提高，而且可使最高使用温度从1 700℃提高到1 900℃。

2）高温抗氧化涂层方面 $MoSi_2$作为优良的难熔金属和石墨材料的高温抗氧化涂层如同作为发热元件材料一样，也是$MoSi_2$得到实际应用的最早例证。特别是对Mo及其合金材料，在所有涂层中$MoSi_2$基涂层处于最先进的发展水平。高质量、可靠的涂层可用大批生产的方法涂到大的复杂形状的装配件上。

但是传统方法制得的Mo-$MoSi_2$涂层系统的抗氧化性能受缺陷所控制，特别在低压环境中使用时涂层的寿命不高。为此改善$MoSi_2$涂层寿命的主要方法包括两个方面：一是改进涂覆工艺，从而控制和减少涂层缺陷；二是在$MoSi_2$中添加第三种组元进行合金化，使$MoSi_2$显著改性，从而①使保护膜成为复合氧化膜以提高保护膜的抗氧化性能；②使线胀系数尽量接近基体材料的热胀系数，以防止冷却时保护膜开裂；③改善$MoSi_2$的低温形变能力；④制得与SiO_2形成共晶的氧化膜，降低保护膜的熔点，以便在更低温度（<1 200℃)下发挥裂纹自修补的功能。

3）集成电路薄膜方面 金属硅化物因具有类似于金属的低电阻以及高温下的稳定性，更由于可直接在多晶硅上沉积，当电阻减小时能保持住基本的MOS电路多晶硅栅，而受到人们高度的重视。如果仅考虑比电阻小这一方面，则Mo、W、Ta、Co、Ti等过渡金属的硅化物均可采用。然而，在大规模集成电路（LSI）制造过程中，由于要经受1 000℃以上的高温处理和高温氧化，这些材料均必须进行耐高温处理。因此，如果同时考虑这些因素，那就只剩下Mo、Ta和W等少数几种硅化物。近几年用LSI栅及互连线的难溶金属硅化物最受人注目的是$TiSi_2$、$TaSi_2$、$MoSi_2$和WSi_2等四种。

研究证明，化学气相沉积（CVD）以及阴极元素靶共溅射是制备上述难熔金属硅化物薄膜最好的选择。对于 $MoSi_2$ 薄膜，一般是在高温下先获得无定形结构，然后再经 800～1 000℃的退火处理，使其转化为稳定的四方 $MoSi_2$ 相，从而得到高的电导率。随着集成电路集成度的进一步提高，可以肯定难溶金属硅化物的需求一定会增长。当然，为了能够更好的实用化，必须在尽量不改变目前集成电路制造工艺、耐氧化加热、又与 Si 和 SiO_2 有良好的密合性以及制得工业纯的材料等方面进行深入细致的研究。

4）高温结构方面

① 作为高温结构用复合材料的基体相　由于 $MoSi_2$ 具有很高的熔点，极好的抗氧化性和适中的密度，特别是它具有可贵的 R' 特性，即在温度升高时其强度并不下降，这是它可作为高温结构材料应用的主要原因之一。近 10 年来，$MoSi_2$ 已成为与硅基瓷材料相竞争的金属间化合物高温结构材料研究的最新热点。

但是 $MoSi_2$ 的室温硬脆性以及高温（>1 400℃）软塑性是 $MoSi_2$ 作为高温结构材料应用的最大障碍。因此，室温增韧与高温补强是结构 $MoSi_2$ 实用化的关键。这一方面主要的改性方法是合金化、复合化以及两者的结合。

② 作为复合材料的增强剂　由于 $MoSi_2$ 在塑－脆转变温度以上是一种韧性相，它可以对脆性陶瓷产生韧化效应。$MoSi_2$ 作为增强剂对热压 SiC、Si_3N_4 和 Sialon 等硅基陶瓷材料的韧化效果，$MoSi_2$ 的加入不仅会提高陶瓷材料的断裂韧度，特别对高温强度有良好的贡献。利用熔体反应浸渗法生产的 SiC/$MoSi_2$ 复合材料具有生产简便、速度快、净近成型以及制备温度低于材料极限使用温度等独到的优点。

此外，$MoSi_2$ 还在如下几方面已经或即将得到实际应用：

① 能源化学工业　$MoSi_2$ 已作为良好的电炉发热元件得到了工业化应用，另外可作为高温热交换器、气体燃烧器以及高温热电偶及其保护管和用于熔炼与之不起化学作用的 Na、Li、Pb、Bi 和 Sn 等金属的各种器皿。

② 微电子工业　$MoSi_2$ 与其他一些难熔金属硅化物，如 $TiSi_2$、WSi_2、$TaSi_2$ 等是大规模集成电路栅极及互连线薄膜重要的候选材料。

③ 航空航天工业　$MoSi_2$ 已作为难熔金属 Mo 及其合金良好的高温抗氧化涂层材料得到了广泛而深入地研究和应用。特别是有可能作为涡轮发动机构件，如叶片、叶轮、燃烧器、尾喷管以及密封装置的候选材料。

④ 汽车工业　汽车用涡轮发动机增压器转子、气门阀体、火花塞以及其他先进发动机的零部件。

2.3　钼铜合金

2.3.1　性能

钼－铜合金具有优良的导热导电性能、可设计的线胀系数，因而常用作电触头材料、大功率电子器件、散热器件、热沉材料和封装材料。由于钼和铜之间的不互溶特性，因而，一般采用粉末冶金法来制备钼－铜合金。目前，随着高新技术的不断发展，对钼－铜材料的性能要求越来越高。这些性能要求主要表现在：①高度致密化（>98%）和低气体含量；②严格控制材料的成分和结构形态；③严格控制材料制品的尺寸及变形。

钼－铜与钨－铜比较，质量小、加工较容易，其线胀系数、导热系数及一些主要力学性能与钨－铜相当；其耐热性能虽不及钨－铜，但比目前一些耐热材料要好，因此有应用的前景。

钼－铜合金的力学性能与其组成有关，同时也受残余孔隙度的影响。一般说来，它的强度和硬度介于钼和铜之间，随着铜含量的增加而下降，但韧度增加，其力学性能见表 8.3-28 所示。

表 8.3-28　钼－铜合金的抗拉强度、硬度、弹性模量

成分（质量分数）/%	σ_b/MPa				HV/MPa	E/GPa
	室温	800℃	1 000℃	1 200℃		
12～15Cu	400～540	245～255	130～150	100～120	—	—
18～22Cu	400～500				1 700～1 800	200～220

2.3.2　生产

1）粉末冶金法　将钼粉和铜粉按比例混合，压制，然后烧结成钼－铜坯料，根据不同成分采用不同的烧结温度，一般烧结温度为 1 300～1 500℃。此法很难制得高密度坯料，带有较大的孔隙，使热导率及其他性能降低。

2）混料烧结后再熔渗法　在钼粉中加一定比例的铜粉（没有达到成品要求的比例）混合，压制、烧结，然后渗铜，以达到完全致密化和所需铜的比例。一般对含铜量>25%的产品适用，可获得较高的相对密度。

3）烧结钼骨架熔渗法　先将钼粉压制成形，并烧结成有一定孔隙度的钼骨架，然后熔渗铜。这种方法对低铜含量的产品适用，一般制取含 5%～25% Cu 的钼－铜产品采用。可获得高的密度和低线胀系数，对高温场合应用及线胀系数低的产品采用此方法生产。根据要求的钼骨架密度、所用的钼粉粒度采用不同的烧结温度，然后熔渗铜。

4）液相烧结方法　添加活化元素（主要是 Ni）烧结，一般按比例 Ni/Cu = 1/4～1/5 加入，可获得烧结相对密度≥98%的产品，其线胀系数相当稳定且完全与 95% Al_2O_3 瓷匹配。但 Ni 的加入会降低钼－铜合金的热导率，对于既要求线胀系数匹配，又要求高热导率的场合，最好不要加入镍或其他会降低热导率的元素。钼－铜是无磁性的，钼－铜－镍的剩磁也很微小，可作为无磁定膨胀合金使用。

5）其他制取方法

① 制取薄片和板材，可采用粉末冶金烧结坯进行轧制，一般初轧温度选为 550～750℃为宜，中间退火。再在 250～400℃温轧，对于含 Cu 大于 30%（质量分数）的钼－铜可能轧制成材。

② 用电镀方法，可制成铜包钼的复合材料。

③ 采用爆炸成形法，可制成铜－钼－铜或钼－铜－钼的复合板材。

2.3.3　应用

1）在电子工业方面的应用　在电真空器件中，作为与各种陶瓷、玻璃及其他介电材料匹配封接的线胀合金，封接部分无应力存在。由于钼－铜是无磁性的，对于既要求线膨胀系数匹配又要求无磁的器件，如振弦式压力传感器、磁控管、低噪声行波管等得到一些应用。

在要求高导热的器件，如超高频金属陶瓷管、大功率晶体管等要求导热性好的封接部位以及作为大功率硅片的下电极和基片，可减小热阻，提高工作稳定性和寿命。

Mo－Cu 和 Mo－Cu_2Ni 对 Ag_2Cu 钎焊料的浸润性很好，封接质量很高。但这种材料的缺点是不能够氩弧焊，因此，应用受到限制。

如果能够制成片材（≤112 mm 厚），则有可能用于器件框架引线。因为钼－铜合金有较好的耐热性能（受热后不会软化）以及满足要求的导热导电性能。

2）散热器　钼－铜板材、铜－钼－铜复合板材可用作散热器。钼－15%～18%铜的热导率可达 160 W/(m·K)；5%/90%/5%的铜－钼－铜复合板的水平方向热导率比纯钼提高 1 716%，垂直方向提高 7%。

3）在航天领域方面的应用　钼－铜合金除上述优点外，还具有较好的耐热性能和足够的高温强度。其抗燃气烧蚀性及再回大气层的耐热性能虽不及钨－铜合金，但仍比现有的一般材料要好，因此可替代这些材料而获得新的应用。

2.4 钼铼合金

2.4.1 性能

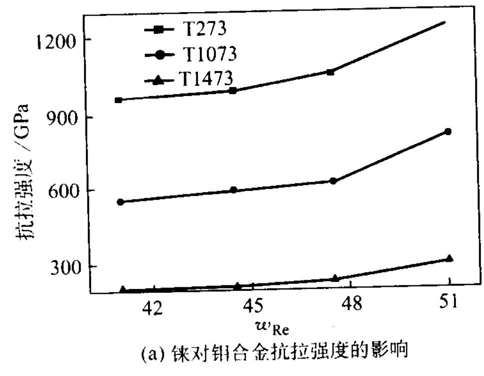
铼具有高的熔点（3 170℃），高的密度（21.02 g/cm³），高的强度，良好的塑性，其纯金属为密排六方（hcp）晶体结构；没有塑－脆转变温度，且还具有非常高的弹性模量，在过渡金属中有较高的溶解度，这些特性在 Mo－Re 合金的开发中显示了它的优势，由此而获得了一系列性能优良的合金，被称为“铼效应”，从而使合金的强度、塑性以及焊接性能同时得到改善，并使合金具有较低的塑－脆性转变温度，降低了再结晶脆性。部分钼铼合金的性质见表 8.3-29 所示。

表 8.3-29　部分钼铼合金的性质

性　能	Mo	Re	Mo－43Re	Mo－50Re	W－35Re－18Mo
晶体结构	Bcc	hcp	bcc	bcc	—
熔点/K	2 893	3 453	2 768	2 832	3 088
密度/g·cm⁻³	10.2	21.02	13.4	13.7	17.0
弹性模量/GPa	329.5	460	347	373	407
再结晶温度/K	1 223	1 773	1 480～1 510	1 550～1 600	1 650
塑－脆转变温度/K		0	93	100	170～450

铼对钼合金力学性能的影响如图 8.3-12 所示。

纯钼在常温的抗拉强度为 650 MPa 左右，而添加高铼的钼铼合金其抗拉强度可以达到 1 000 MPa 以上；纯钼在常温时的伸长率为 0，而钼铼合金的伸长率可达到 20%以上。在 1 473 K 时，Mo－47.5 Re 的抗拉强度 230 MPa，伸长率为 8%，而纯钼此时的抗拉强度只有 100 MPa。



(a) 铼对钼合金抗拉强度的影响

(b) 铼对钼合金延伸率的影响

图 8.3-12　铼对钼合金力学性能的影响

2.4.2 生产方法

钼铼合金的生产工艺大致包括 2 大部分：①钼铼合金坯锭的制备；②钼铼合金坯锭的压力加工。

1）钼铼合金坯锭的制备　粉末冶金方法是制备钼铼合金坯锭最常用的方法，其常用的制备路线如图 8.3-13 所示。首先将钼粉和铼粉混合均匀，再进行模压或者等静压，然后经过预烧结和大于 2 000℃的高温烧结就可以制出相对密度为 90%左右的钼铼合金。制备钼铼合金所用的钼粉纯度一般大于等于 99.95%，铼粉纯度一般大于等于 99.98%，这两种粉末的平均粒度一般小于 5 μm。另一种制备钼铼合金的粉末冶金方法是中温烧结，此方法所用的原材料为 MO_3 和 NH_4ReO_4，经过混合后，共还原制备出钼铼合金粉末，然后经过压制、预烧结和 1 700℃的中温烧结而制备出钼铼合金锭。用粉末冶金方法制备钼铼合金工艺简单、成本低，但是锭子的杂质含量往往偏高，当铼含量较高时，合金锭也容易形成脆性的 σ 相。为了克服以上的缺点，将真空熔炼提纯技术应用于钼铼合金的制备，钼铼合金锭杂质含量低，特别是气体元素降低非常明显，并且第二相也不容易析出，这些都有利于钼铼合金的后续加工。

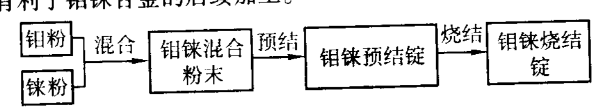


图 8.3-13　钼铼合金的粉末冶金制备工艺

2）钼铼合金坯锭的压力加工　压制和烧结好的坯料经旋锻和拉拔制成棒材和丝材，也可通过多道冷轧成薄板或箔片，通常当铼含量在 5%以上，随着铼含量的增加其硬度要增加；Mo－41Re 合金的硬度比纯钼增大了 60%，强度提高 75%；同时其伸长率可达 17%。所有钼铼合金经再结晶退火后都有微细均匀的显微组织结构，对于有害的 σ 相的产生，可利用适当的塑性变形和热处理工艺加以消除。

2.4.3 应用

1）航空航天及高温领域　在空间核反应堆的热离子能量转换用合金材料必须具备的关键性能是高温强度，法国的空间反应堆程序显示，Mo－Re 合金用作结构包套材料，其峰值温度为 1 425 K。Mo－47Re 合金具有高的抗拉强度和较好的延性，这对生产微米尺寸截面的箔带和极细丝材的弹性元件很重要，此合金弹性元件在塑性变形超过 80%达到最大强化，而加铪、锆或钒的合金变形 45%～50%时即可达到明显强化。由于钼铼合金比其他过渡金属合金有相对高一些的电阻率，其伸长率可达 15%～20%，把它用作电阻炉的发热元件具有潜在的应用价值，它们在真空、H_2 或惰性气体的环境中，在工作期间不致产生脆化。Mo－50Re 合金丝和薄板所做的元件可用于温度高达 2 400 K 的加热器、反射器和工作站当中，况且这些元件可以通过焊接来制造、装配。此外，Mo－41Re，Mo－47.5Re，Mo－50Re，W－5Re－18Mo，Mo－5Re－0.5Hfc 等也都用作火箭推进器的结构材料。

2）高温测量　在 2 000 K 温度以上，用铂族金属来进行

测温，它们通常在不需要任何气体保护条件下就能适用和准确测量，Mo－Re合金热电偶（如Mo－20Re/Mo－40Re，Mo－20Re/Mo－50Re）也可用在非氧化性环境如H_2炉中温度的测量，因Mo的碳化速度比钨要慢，钼－铼合金热电偶在温度高达2 000 K的富碳环境中比W－Re热电偶更加耐用；Mo－50Re合金无缝管是极好的高温热电偶保护管材料，不但具有良好的加工性和焊接性能，其高温强度也十分优良。

3）电子学领域　钼铼合金具有良好的导电性、耐磨性和抗电弧烧蚀性，用作触点材料它所产生的氧化物具有良好的导电性，接触电阻变化较小，使用寿命长。钼铼合金用作电子管和特种灯泡的结构材料，在各种气体中不但具有高热稳定性和热离子特性，高电子逸出、高电阻，并且在热处理后仍保持着较好的塑性、较高的再结晶温度、良好的热电性能和抗机械冲击性能，因此，在电子学领域应用前景十分广阔。

2.5　钼钨合金

Mo－W系合金加入25%钨时，合金熔点大约提高200℃。因而这个系列合金有重要的意义。众所周知Mo－W系是连续固溶体；合金的晶格常数和密度是其化学成分的线性函数；50Mo－50W合金的电阻率具有极小值。

为确定钨对钼耐热强度的影响，研究过钨含量从2.5%～50%的钼合金。用结晶器直径为80 mm和100 mm的真空电弧熔炼合金，用碳、锆、钛作为氧化剂。铸锭在通氢电炉中加热到1 700～1 900℃后，在750 kg锻锤上承受热变形。用自由锻方法得到直径40 mm的棒材或薄板坯。切削加工后，棒材继续进行锻造，或者轧成直径16 mm的圆棒，板坯轧成厚1～2 mm的薄板。

往钼中添加不超过10%的钨，在铸锭熔炼和热变形时对金属的行为没有什么影响。在含钨20%或大于20%的合金中，发现铸锭晶粒明显细化，同时锻造塑性变形抗力增高。当钨含量为30%时，合金用自由锻造进行变形就很困难，甚至当变形温度提高到1 900℃时，锻件也常常出现大量裂纹。50Mo－50W合金实际上不能采用自由锻造。

根据挤压过程的特点，钨含量大于20%的Mo－W合金铸锭用挤压变形是合理的。室温及1 200℃时的力学性能也比钨含量小于20%的合金高得多。因此，从Mo－W合金系列中选出了Mo－20W、Mo－30W和Mo－50W合金。钼钨合金的力学性能见表8.3-30和表8.3-31。

表8.3-30　钼钨合金的力学性能

合金	再结晶温度/℃	下列温度下的力学性能					
		20℃			1 200℃		
		σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%
Mo－0.1Zr－0.1Ti	1 300	700～800	20～25	30～40	200～250	12～16	50～60
Mo－10W－0.1Zr－0.1Ti	1 300	773	23.6	41.0	284	14.0	53.6
Mo－15W－0.1Zr－0.1Ti	1 300	823	25.3	30.6	288	12.3	53.5
Mo－20W－0.1Zr－0.1Ti	1 400	820	19.0	27.5	340	13.5	76.5
Mo－25W－0.1Zr－0.1Ti	1 400	838	20.0	31.5	311	14.1	57.3
Mo－30W－0.1Zr－0.1Ti	1 400	960	—	—	345	15.8	55.5

表8.3-31　钼钨合金（Mo－30W）力学性能

坯料来源	状态	直径/mm	力学性能			
			抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	金刚石锥体硬度DPH
粉末冶金真空电弧炉熔炼	消除应力态	4.76～22.2	655	550	5	240～300
		22.2～28.6	620	515	4	235～300
		28.6～47.6	585	480	3	230～290
		47.6～73.0	550	450	3	230～290
		73.0～88.9	515	415	2	225～290

图8.3-14提供了20℃、400℃、1 200℃和1 800℃的强度极限与合金钨含量的关系。

室温强度随钨含量的增加而提高，在400℃、特别是在1 200℃时，成分接近50Mo－50W合金的强度最高。这时候，钼、钨、甚至钨的强度都比这些合金小。同时，在1 800℃时，随着合金中钨含量的提高合金强度是单调的增长。这是合乎规律的，因为在温度为0.6～0.8$T_{熔点}$时，钼固溶体的晶格结构强化因素在起作用［在成分为50%Mo（摩尔分数）、50%W（摩尔分数）的情况下，合金元素原子引起的晶格畸变达到最大值。在更高温度下，晶格键合力起决定作用。如果把强度与温度的关系画在考虑了键合力的坐标系中，那么$\sigma_B/\gamma = f(T/T_{熔点})$的关系曲线彼此很靠近。在0.5～0.7$T_{熔点}$的温度范围内，即在组织敏感性最大的区域内，曲线间的差别最大。

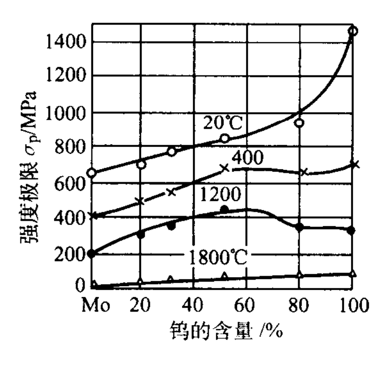


图8.3-14　20、400、1 200和1 800℃时的强度极限与Mo－W合金中W含量的关系（有0.1%Zr、0.1%Ti的脱氧剂）

因此，含钨量≥20%的钼合金在耐热强度方面有明显的

优越性，而且在 500～1 500℃范围内，成分接近 50Mo－50W 的合金的耐热强度最高，当温度高于 1 500～1 700℃时，合金中钨含量越高，合金的耐热强度也越高。

2.6　稀土钼

用三氧化钼在 550℃的氢气中还原成二氧化钼，在每份二氧化钼中掺入 0.2%（质量分数）的稀土氧化物溶液。在大约 1 100℃将掺好稀土的二氧化钼和纯二氧化钼在氢气中还原成钼粉。然后经 300 MPa 压制成形并在 1 800℃的氢气中烧结 10 h，烧结后稀土钼条的化学成分见表 8.3-32。

稀土钼条经压力加工旋锻和拉拔成丝材，六种稀土钼丝在不同温度退火 20 s 后的室温拉伸性能见图 8.3-15；直径为 0.36 mm、长 130 mm 的六种稀土钼丝在 1 800℃进行 10 h 下垂试验后的结果见图 8.3-16。

表 8.3-32　六种稀土氧化物烧结后的钼条化学成分　10^{-6}

材料名称	掺杂量 /%	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pd	Si	Sn	K	Mo
纯 Mo	0	<3	3	15	4	30	1	<3	7	<3	<15	<5	5	余量
Y_2O_3－Mo	0.2	<3	<2	13	<3	30	1	<3	9	<3	<15	<5	5	余量
La_2O_3－Mo	0.2	<3	3	14	<3	30	<0.8	<3	9	<3	<15	<5	5	余量
Nd_2O_3－Mo	0.2	<3	3	13	4	30	<0.8	<3	9	<3	<15	<5	5	余量
Sm_2O_3－Mo	0.2	<3	3	14	3	30	0.9	<3	9	<3	<15	<5	5	余量
Gd_2O_3－Mo	0.2	<3	3	13	3	30	<0.8	<3	9	<3	<15	<5	5	余量

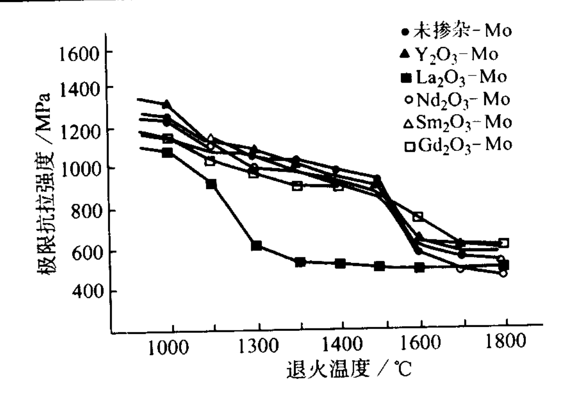


图 8.3-15　六种稀土掺杂钼丝退火后的拉伸性能

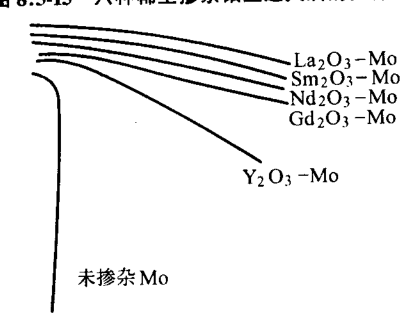


图 8.3-16　六种稀土掺杂钼丝下垂试验结果图

稀土钼丝与纯钼丝的区别在于再结晶温度不同，稀土钼丝再结晶温度在 1 500～1 600℃之间，而纯钼丝再结晶温度在 1 000～1 200℃之间。无论稀土钼丝或纯钼丝在再结晶温度前的金相组织都是纤维状结构，稀土钼丝再结晶后的金相组织形成大的链状搭接晶粒结构，而纯钼丝再结晶后形成大小不等的等轴晶结构。

当变形量为 99.9% 时，纯钼丝在 1 800℃退火后，SEM 上看不到颗粒排列，而五种稀土钼丝可看到大量的颗粒排列，特别明显的是含 Nd_2O_3 样品存在直径非常小的颗粒流线，与此相比较，加入 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 的的样品显示出直径远远大于加入 Sm_2O_3、La_2O_3、Nd_2O_3 材料中的粒子。

掺杂不同的元素对钼丝的再结晶温度和高温抗蠕变性能的影响很大，稀土钼丝比纯钼丝显示出较高的再结晶温度和较小的变形，由于晶界和丝轴交叉的情况很少，则在高温下由于晶界滑移和分离产生的蠕变变形最小，所以具有良好的高温性能。

纯钼丝经过约 1 100℃以上的高温处理后，就会使颗粒长粗而变脆，从而使其高温强度、或抗拉强度、硬度和抗弯强度等降低。如添加质量为 0.05%～6.0% 与钼具有相同熔点的氧化铈粉，由于组织发生变化，再结晶也发生变化。添加质量为 0.1%～0.3% 时，再结晶温度达到 1 600℃以上，添加 1.0% 时再结晶温度达 1 800℃以上。氧化铈在钼中微细均匀弥散，而且排列整齐，提高了控制晶粒度的效果。氧化铈的添加量如果超过 3.0%，材料的加工性能变差，成材率变低；添加量如果少于 0.1% 时，再结晶温度在 1 500℃以下。

3　中国钼及其合金产品的牌号和化学成分

3.1　钼酸铵（表 8.3-33）

表 8.3-33　各种钼酸铵的化学成分

产品牌号		MSA－1	MSA－2	MSA－3
MoO_3 含量/%	≥	仲钼酸铵，其他多钼酸铵 84		
杂质含量（以 MoO_3 为基）/% ≤	Si	0.000 6	0.001 0	0.002
	Al	0.000 6	0.000 6	0.002
	Fe	0.000 6	0.000 8	0.005
	Cu	0.000 3	0.000 5	—
	Mg	0.000 6	0.000 6	0.002
	Ni	0.000 3	0.000 5	0.001
	Mn	0.000 3	0.000 6	—
	P	0.000 5	0.000 5	0.001
	K	0.01	0.080	—
	Na	0.001	0.003	—
	Ca	0.000 8	0.001 0	—
	Pb	0.000 5	0.000 5	0.000 6
	Bi	—	—	0.000 6
	Sn	0.000 5	0.000 5	0.000 6
	Sb	—	—	0.000 6
	Cd	—	—	0.000 6

3.2 钼粉（GB/T 3461—1982）（表 8.3-34）

表 8.3-34 各种牌号钼粉的化学成分

产品牌号		FMo－1	FMo－2
杂质含量/%≤	Pb	—	0.001
	Bi	—	0.001
	Sn	—	0.001
	Sb	—	0.001
	Cd	—	0.001
	Fe	0.006	0.030
	Ni	0.003	0.005
	Cu	0.001	—
	Al	0.002	0.005
	Si	0.003	0.010
	Ca	0.002	0.004
	Mg	0.003	0.005
	P	0.001	0.005
	C	0.010	0.020
	O	0.26	0.25
用途	举例	大型板坯、硅化钼电热元件原料	可控硅圆片钼顶头等原料

3.3 钼条（GB/T 3462—1982）（表 8.3-35）

表 8.3-35 各种牌号钼条的化学成分

产品牌号		Mo－1	Mo－2	Mo－3	Mo－4
杂质含量/%≤	Pb	—	—	—	0.001
	Bi	—	—	—	0.001
	Sn	—	—	—	0.001
	Sb	—	—	—	0.001
	Cd	—	—	—	0.001
	Fe	0.006	0.006	0.010	0.050
	Ni	0.003	0.003	0.005	1.0
	Al	0.002	0.002	0.005	0.005
	Si	0.003	0.003	0.010	0.010

续表 8.3-35

产品牌号		Mo－1	Mo－2	Mo－3	Mo－4
杂质含量/%≤	Ca	0.002	0.002	0.004	0.004
	Mg	0.002	0.002	0.004	0.004
	P	0.001	0.001	0.005	0.005
	C	0.020	0.010	0.020	0.050
	O	0.003	0.003	0.005	0.008
	N	0.003	0.003	—	—
用途举例		钼基合金原料	加工材原料	加工材原料	合金添加剂或电极材料

注：1. Mo－1、Mo－2、Mo－3 烧结条和板坯氧含量不大于 0.006%。
2. Mo－1 用于做钼顶头原料时，碳含量一般为 0.03%～0.05%。

3.4 掺杂钼条（GB/T 4190—1984）（表 8.3-36）

表 8.3-36 掺杂钼条的化学成分

牌号	钼含量/%≥	其他元素总和/%≤	每种元素含量/%≤	添加元素（Ca, Mg 等）含量/%
Moδ	99.73	0.37	0.01	0.01～0.20

3.5 钼钨合金条（GB/T 4185—1984）（表 8.3-37）

表 8.3-37 钼钨合金条的化学成分

牌号	密度/g·cm^{-3}	合金含量/%			规格/mm	用途
		钼	钨	杂质总含量≤		
MoW_{50}	12.0～12.6	50±1	余量	0.1	(10～12)×(10～12)×(300～400)	用于旋锤拉制制取钨钼合金丝杆
MoW_{20}	10.5～11.0	80±1	余量			

3.6 钼顶头（YS/T 245—1994）（表 8.3-38）

表 8.3-38 钼顶头的化学成分

牌号	化学成分/%			
	Mo	Ti	Zr	C
FDM	余量	1.0～2.0	0.1～0.5	0.1～0.5

注：可添加其他微量元素。

编写：赵宝华（金堆城钼业公司）
杨刘晓（金堆城钼业公司）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第4章　钨、钼及其合金的深加工

1　概述

钨、钼及其合金的深加工主要是指塑性加工，塑性加工又称压力加工，是金属工件在外力作用下发生塑性变形，获得要求的形状、尺寸和性能的加工方法。

用粉末冶金方法生产的钨、钼及其合金坯条以及用电弧熔炼或电子束熔炼生产的钨、钼及其合金铸锭，只有通过塑性加工方法，在不破坏本身完整性的前提下，通过外形、组织及性能的改变，得到所需丝、板、带、棒、管等工件后，才能应用到各个工业部门中去。

塑性加工方法主要有轧制、挤压、拉伸、冲压、锻造、模锻（包括旋锻）等，供用的设备主要有轧机、挤压机、拉伸机、冲床、锻压机。

塑性加工与机加工（或称切削加工）不同，是一种无屑加工，因此，加工前后工件的质量不变。若加工前后工件的密度一样，则加工前后工件的体积相等，这是塑性加工的一个特点。对于熔炼所得的铸锭，变形前后的密度是相同的，因此可以用“体积不变”的法则来计算工件的尺寸和变形量，而对于钨、钼及其合金烧结坯条，往往内部有少量的烧结孔，所以其实际密度要通过若干次塑性变形后，才能达到理论密度。

用于拉丝的钨、钼及其合金条，是用粉末冶金方法生产的，为细晶组织，不需要经过挤压和锻造开坯，可直接进行旋锻和孔型轧制。对于具有粗大晶粒结构的电弧熔炼和电子束熔炼铸锭而言，必须首先进行挤压或锻造开坯，使其承受三向压应力状态，以避免晶界裂纹的产生，以便进一步加工。

2　钨、钼及其合金棒（杆）材的生产

钨、钼及其合金棒（杆）材分为两大类，一类是用作成品的棒材，另一类是供拉伸线材用的半成品粗杆坯，其加工方式有旋锻加工和孔型轧制两种，其中以旋锻加工最为普遍，目前国内外大多数企业采用此方式进行加工。

2.1　钨、钼及其合金棒（杆）材的分类与牌号

钨、钼及其合金棒（杆）材的牌号与用途见表8.4-1。

表8.4-1　钨、钼及其合金棒（杆）材的牌号与用途

名　称	牌　号	用　途
钨棒	W－1	用作电极
	W－2	电子管栅杆，边杆，引出线，支架，气体灯电极
	WAl_1	大功率白炽灯丝，电子管的灯丝以及发射管的阴极等
钨铝棒	WAl_2	电子管零件和气体放电管电极等
钨铈棒	WCe	用于焊接、切割用电极等
钨铼棒	WRe_5	发动机打火接点等
钼棒	Mo－1	电真空零件，气体管与灯泡电极等
	Mo－2	电子管的引出线，支杆，边杆等零件
钼钨合金棒	MoW_{20}	电子管灯丝及其他零件
	MoW_{50}	电子管灯丝及其他零件

2.2　钨、钼及其合金棒（杆）材的旋锻加工

旋锻加工由于设备造价低、操作灵活、工艺调节和控制方便，因此，在钨、钼材加工中仍被广泛应用，是钨、钼棒（杆）生产的主要手段之一。

2.2.1　工艺流程

烧结的钨、钼及其合金条旋锻成棒（杆）材的工艺称为旋锻工艺，其工艺流程如图8.4-1。

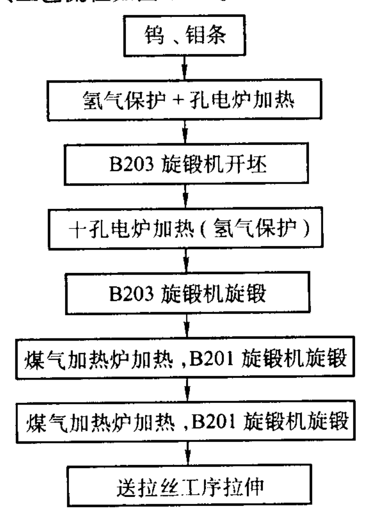


图8.4-1　钨、钼条旋锻工艺流程

2.2.2　工艺参数

1）加热温度　由于钨、钼及其合金的塑－脆转变温度较高，加工硬化快，因此需要在氢气保护炉中加热到一定温度才能保证旋锻过程及后续工序的顺利进行。对于旋锻加热温度的确定，不能过高或过低。加热温度过高，坯条在加热过程中产生再结晶长大，热脆性加大，易发生断条现象，但加热温度过低，又会因加工硬化速率加快，下工序无法进行，易产生纵向劈裂。

对于钨、钼及其合金的粉末冶金坯条，晶粒细小，密度较低、存在大量局部应力集中，在加热时，应考虑到消除应力集中，提高塑性。钨的开坯温度在再结晶温度以上，低于其晶粒长大的温度。一般纯钼的再结晶温度约为700～1 100℃，开坯温度比其再结晶温度高300℃左右。钨、钼及其合金的开坯温度见表8.4-2。

表8.4-2　钨、钼及其合金的开坯温度

名　称	牌　号	规　格 /mm	加热温度 /℃	加热时间 /min
纯钨	W－1，W－2	10×10×350	1 400～1 550	20～25
钨铝	WAl	10×10×350	1 450～1 550	20～25
钨铼	WRe	10×10×350	1 550～1 650	20～25
钨铈	WCe	10×10×350	1 500～1 600	20～25
纯钼	Mo－1，Mo－2	14×14×500	1 400～1 500	20～25
钼钨合金	MoW_{20}	10×10×350	1 500～1 600	20～25
	MoW_{50}	10×10×350	1 500～1 600	20～25

钨、钼及其合金开坯后，其余均为旋锻过程的加热，加

热温度随直径的减小相应降低，原则上不低于坯料的开始再结晶温度，旋锻成品时，加热温度不低于其回复温度。加热时间不宜过长（一般不超过 30 min），否则会引起局部晶粒长大，产生不均匀的再结晶组织，导致塑性降低，加热时间也随直径的减小而缩短。

2）变形量和送料速度　钨、钼及其合金坯条，在进行旋锻加工时，必须考虑到其变形量和送料速度。旋锻变形量又涉及总变形量和道次变形量，总变形量根据坯条和最终丝材的直径确定、保证旋锻终了时棒材具有一定的强度，且拉伸开始到拉伸终了其总变形量达 80% ~ 90%，以获得良好的 <110> 拉伸织构，降低塑－脆转变温度，满足高温性能的要求。

开坯时，考虑到坯条密度小，塑性低，道次变形量应小些，在方坯归圆前一般在 7%以下，归圆后则可相应增大，使坯条晶粒较均匀地得到破碎，有利于尽早在棒材中建立比较均匀的纤维组织。道次变形量的选择，不宜过大，也不宜过小，当其过大时，超过金属的塑性变形允许范围，会导致棒材断裂的增加，同时，也不宜过小，否则会使表里变形极不均匀，棒材内部引起附加应力，有可能导致棒材裂缝与分层。

对于旋锻时的送料速度，不宜过快或过慢，要保证匀速送料，过快或不匀时会引起不均匀变形（直径不均匀，下一道次变形量时大时小），过慢时，棒材降温显著，使材料塑性和生产率降低。因此，要合理地安排旋锻变形量和送料速度。钨、钼及其合金的旋锻加工工艺规范见表 8.4-3。

表 8.4-3　钨、钼及其合金旋锻加工规范

名　　称	道次变形量/%		
	归圆之前	归圆之后	退火或再结晶后
钨及钨合金	1 ~ 5	9 ~ 16	12 ~ 18
钼及钼合金	1 ~ 7	14 ~ 16	12 ~ 18
送料速度/m·min⁻¹	4 ~ 5	2 ~ 3	2 ~ 3

3）退火　在旋锻加工过程中，除钼及钼合金外，钨及钨合金变形到一定程度都需进行中间退火（再结晶均匀化退火），使其内部组织为均匀的再结晶组织，消除应力的不均匀分布，改善棒材的加工性能。

再结晶退火后要求断面结晶均匀，其晶粒数第一次控制在 1 200 ~ 1 600 个/mm²，第二次控制在 400 ~ 800 个/mm²。退火温度一般在 1 700 ~ 2 000℃，退火时间根据设备、坯料、温度而定，时间太长会使晶粒进一步长大，造成加工困难，易引起劈裂，时间太短会使结晶不完全或不均匀，使加工难以进行。

再结晶退火的方法主要有三种，一是垂熔炉退火，适用于短料，退火温度高，所需时间短，有利于获得均匀组织；二是高频炉退火，适用于长钨棒退火，工效高，退火均匀性好；三是钨（钼）丝烧结炉退火，设备简单，一次多根，效率高，但长度受限制，加热时间长，质量不易控制。

钨及钨合金一般退火的工艺规范见表 8.4-4。

表 8.4-4　钨及钨合金退火工艺规范

牌　　号	垂熔炉退火电流/A		烧结炉退火温度/℃
	ϕ10.0 mm	ϕ9.4 mm	ϕ8.8 mm
W，WAl	2 300 ~ 2 500	2 100 ~ 2 300	1 750 ± 50
WCe	2 600 ~ 2 800	2 400 ~ 2 600	—
WRe	—	1 500 ~ 1 700	—
保温时间/min	4 ~ 5	4 ~ 5	90 ~ 120

2.2.3　钨、钼及其合金棒（杆）材旋锻加工实践（表 8.4-5）

2.2.4　钨、钼及其合金旋锻棒料的质量

对于旋锻棒料，其技术要求规定化学成分、直径、长度应符合标准，表面无裂纹，只能有轻微的锤痕，内部无分层、劈裂。

旋锻棒料常见的主要缺陷有劈裂、脆断、横裂、螺旋竹节、再结晶不均匀等，产生的原因及防止措施见表 8.4-6。

使用的旋锻机型号和主要性能见表 8.4-7 和表 8.4-8，旋锻机加热炉的主要性能见表 8.4-9。

表 8.4-5　纯钨及掺杂钨棒材生产工艺实例

旋锻机型号	模序	配模直径/mm		直径偏差/mm	加热温度/℃					送料速度/m·min⁻¹
		I	II		W	WAl	WTh	WCe	WRe	
B_{203}	1	14.2		±0.1	1 500 ± 50	1 550 ± 50	1 600 ± 50	1 600 ± 50	1 600 ± 50	（手工送料）4.5 ~ 5.5
	2	13.4	13.2							
	3	12.6	12.4							
	4	11.8	11.8							
	5	11.1	11.2							
	6	10.5	10.6							
	7	10.0	10.0							
	8	9.4	9.4							
	9	8.8	8.8							
	10	8.2	8.2		退火	退火	退火	退火	退火	
	11	7.7	7.6							
	12	7.2	7.0							
	13	6.7	6.5		1 450 ± 25	1 450 ± 25	1 500 ± 25	1 500 ± 25	1 550 ± 25	
	14	6.2								
B_{202}	15	5.8	6.0	±0.05	1 250 ± 50	1 300 ± 50	1 350 ± 50	1 250 ± 50	1 350 ± 50	2.5
	16	5.4	5.5							
	17	5.0	5.1							
	18	4.70	4.7		1 200 ± 50	1 200 ± 50	1 250 ± 50	1 100 ± 50	1 300 ± 50	
	19	4.40	4.4							
B_{201}	20	4.10	4.10	±0.04	1 250 ± 50	1 250 ± 50	1 300 ± 50	1 200 ± 50	1 300 ± 50	2.5
	21	3.80	3.80							
	22	3.50	3.5							
	23	3.25	3.25							
	24	3.00	3.00		1 150 ± 50	1 150 ± 50	1 200 ± 50	1 100 ± 50	1 250 ± 25	
	25	2.75								

表 8.4-6 旋锻棒常见的主要缺陷、产生原因及防止措施

缺 陷	产 生 原 因	防 止 措 施
尺寸和形状不合格	1）旋锻温度过高、过低或不均匀 2）旋锻模和垫片磨损 3）变形量过大或跳模 4）包角 θ 过小和锤模旋转不畅	1）严格控制旋锻温度 2）常换旋锻模和垫片 3）调整变形量，严格执行操作规程
表面裂纹	1）旋锻温度过高和时间过长 2）坯条表面吸水或渗水 3）坯条表层密度不够	1）适当降低旋锻温度和时间 2）坯条重熔或采取其他办法处理
毛 刺	1）表面裂纹引起 2）坯条的掉边掉角，棒料的沟痕、锤痕等	1）坯条完整 2）合理调整旋锻机
纵 裂	1）温度过低 2）夹料时，速度慢引起温度降低 3）旋锻变形量过大 4）设备运转不正常或模孔圆弧半径过大	1）适当提高旋锻温度 2）夹料时，速度要快 3）第一根料旋锻时，配好变形量 4）操作前试车，检查设备和工模具
断 料	1）旋锻温度过低 2）操作不当或变形量过大 3）坯条密度不够或不均匀	1）适当提高旋锻温度 2）提高操作技术，避免变形量过大 3）坯条重熔或报废
分 层	1）道次变形量过大 2）旋锻温度过低 3）坯条本身有分层现象	1）减小道次变形量 2）适当提高旋锻温度 3）坯条有分层，应报废
端头劈裂	1）退火时，夹头过长 2）端头加热温度过低 3）坯条本身有缺陷	1）退火时，防止夹头过长 2）端头加热透后才能加工 3）坯条端头有缺陷应切除
再结晶不均匀或“夹硬芯”	1）道次变形量不均匀 2）退火前坯条总变形量不够 3）退火时，再结晶不均匀 4）坯条本身晶粒不均匀	1）调整道次变形量 2）总变形量不够不能退火 3）再结晶不均匀的棒材应重新处理 4）提高退火温度或延长保温时间
螺旋竹节	1）变形量过大 2）进料速度太快	1）减小道次变形量 2）放慢进料速度

表 8.4-7 常用旋锻机的型号及主要性能

类 型		性 能		
旋锻机新型号		C7117	C7110	C714
旋锻机旧型号		B203	B202	B201
锻辊数目/个		12	12	10
主轴转数/$r\cdot min^{-1}$		570	950	1 200
加工直径范围/mm		20～6	9.5～4.1	4.1～2.25
进料方式及速度/$m\cdot min^{-1}$		手工或自动	2.5	2.5
加热炉类型		电加热炉	气加热炉	气加热炉
外形尺寸（长×宽×高）/mm		950×735×1 300	1 368×1 165×1 270	1 220×1 210×1 210
主电动机	功率/kW	2.2	1.5	1.1
	转速/$r\cdot min^{-1}$	1 500	1 430	1 410
煤气	压力/Pa	氢气	$1.23\times9.4\times10^{-2}$	$1.23\times9.4\times10^{-2}$
	消耗量/$m^3\cdot h^{-1}$	0.5～0.7	15	8.3
空气	压力/Pa	—	（7.8～9.8）$\times9.4\times10^{-2}$	（7.8～9.8）$\times9.4\times10^{-2}$
	消耗量/$m^3\cdot h^{-1}$	—	42	23
冷却水	压力/Pa	—	（14.7～19.6）$\times10^4$	（14.7～19.6）$\times10^4$
	消耗量/$m^3\cdot h^{-1}$	—	1.5	0.5

表 8.4-8　日本东芝旋锻机主要性能

设备型号	加工钨棒直径范围/mm	送料方式及速度		冷却水消耗/$m^3 \cdot h^{-1}$	天然气消耗/$m^3 \cdot h^{-1}$	空气消耗/$m^3 \cdot h^{-1}$
		送料方式	送料速度/$m \cdot min^{-1}$			
4号旋锻机	ϕ21～11	送料器半自动送料	2～5	0.6	—	—
3号A型旋锻机	ϕ11～7.6	送料器半自动送料	3.5	0.6	6	60
3号B型旋锻机	ϕ7.6～5.5	送料辊自动送料	3.5	1.2	9	90
2号三模串联旋锻机	ϕ6～3	送料辊自动送料	3	1.4	15	150
1号两模串联旋锻机	ϕ3.5～2	送料辊自动送料	3	1.4	4	40

表 8.4-9　旋锻机加热炉的主要性能

项目 \ 炉子名称		十　孔　炉	单　孔　炉
外形尺寸/mm		880×660×700	770×280×300
炉管	材质	氧化铝	氧化铝
	形状	椭圆形	圆形
	规格/mm	900×135×100	ϕ80/60×760
	孔径/mm	23	—
炉丝材料		钼丝	钼丝
炉温/℃	最高温度	1 600	1 500
	工作温度	1 450	1 400
调压器/kV·A		15	15
H_2 流量/$m^3 \cdot h^{-1}$		0.5～0.9	0.5～0.9

2.3　钨、钼及其合金棒（杆）材的孔型轧制

以连续轧制法代替经典的旋锻法对钨、钼及其合金进行开坯加工是难熔金属加工技术的新发展，这项技术不但能提高生产效率，更重要的是克服了旋锻开坯工艺本身的缺陷，使钨、钼及其合金材内部组织均匀，性能提高，为钨、钼及其合金棒、杆、丝生产打下了良好的基础。

钨、钼及其合金轧制方法按轧机可分为二辊热轧机轧制、行星式轧机轧制、四辊轧机轧制、三辊式Y型轧机轧制等。

2.3.1　三辊Y型轧机

（1）特点

采用三辊Y型轧机对钨、钼坯条进行轧制开坯，与现有的旋锻开坯工艺相比，它具有以下优点：

1）道次变形量大，变形深入且均匀。从而减少了轧制后拉伸时加工料的分层等缺陷，致使表面光滑均匀，有利于丝材质量、性能的提高和稳定；

2）三辊轧制，轧件受到较大的三向压缩应力，有利于充分发挥高温下金属钨、钼的塑性，不易产生劈头开裂，使中间废料少，成品率高；

3）可采用大坯条，高速变形，工序少，生产效率高。由坯料加工到粗杆料，传统旋锻工艺需十几次甚至更多次的加工，每道次加工前均需加热，而轧制工艺只需1～3次加热即可完成，从而减少了多次中间加热环节，既降低了能耗，减少了金属烧损，又降低了劳动强度，提高了产能，而且能满足单重要求较大的产品的需要；

4）轧制时所产生的噪音比旋锻低得多，改善了操作环境；

5）轧机体积小，质量轻，机组布置十分紧凑，占地面积小。

（2）孔型系统

1）孔型特点　三辊Y型轧机的孔型是由3个互成120°交角的轧辊上的轧槽所围成（如图8.4-2），轧辊从3个对称方向同时压缩轧件，在下一道次，轧辊调转180°，在另外3个对称方向上压缩轧件，在交错轧制过程中轧件受到6个方向的压缩变形（如图8.4-3），因此轧件的变形及周边的冷却都比较均匀，对保证成品轧材质量极为有利；与二辊孔型相比较，三辊Y型轧机孔型中轧件自由宽展面积减少，特别是弧三角孔型，弧边对宽展有一定的约束作用，因而三辊Y型轧机轧件宽展相对要小，轧制时孔型并不充满，轧件不易产生耳子和压折；三角孔型系统是属于“同型孔型”的一种，压下过程致使改变轧件断面的大小，而不改变其形状，从而排除了由于孔型变形程度不同和磨损的差异所引起的机架间张力不均匀；该种三辊轧制，轧件受到较大的三向压缩应力，有利于充分发挥高温下钨、钼棒材的塑性，不易劈头开裂。

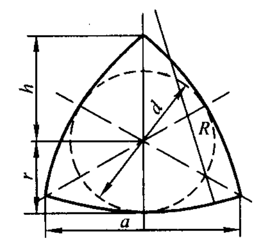
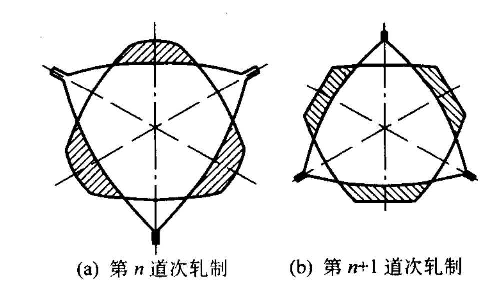


图 8.4-2　三辊Y型孔型形状
d—孔型内切圆直径；R—弧线半径；h—孔型长半轴；a—理论宽度；r—孔型短半轴



(a) 第 n 道次轧制　(b) 第 n+1 道次轧制

图 8.4-3　轧辊压缩轧件示意图

2）孔型系统　三辊Y型连轧机的孔型系统主要有延伸孔型和精轧孔型两种。延伸孔型一般用于对轧件最终尺寸要求不是非常严格的加工过程，其特点是延伸系数较大，能使轧件迅速变形。精轧孔多用于对成品轧件的尺寸、形状要求非常严格的成品轧制。鉴于钨、钼坯条开坯轧制后还要经过一系列的轧制、旋锻或拉伸等加工工序，对轧件最终尺寸要求不严，因此一般选用延伸孔型系统。

延伸孔型系统就孔型的几何形状而言，基本有3种：弧三角孔型系统、平三角孔型系统和弧三角－圆孔型系统，也可以组合成平三角－弧三角－圆孔型系统，见图8.4-4、图8.4-5、图8.4-6、图8.4-7。

上述几种孔型系统在钨、钼开坯用三辊 Y 型轧机中均有应用。相比较而言，弧三角孔型系统宽展余量较大，轧件不易产生耳子和压折，且轧件无明显尖角，应力分布较好，适合于轧制低塑性金属，但大曲率弧三角轧件在导卫中的自由扭转较大，轧制时稳定性较差；平三角孔型系统轧件存在的大的尖角，易因应力集中而出现角部效应，轧制低塑性金属时，不如弧三角系统有利，但轧制时稳定性较好；平三角－弧三角－圆孔型系统结合了上述两种孔型系统的优点，成品轧件为圆形，无角部效应，利于下道工序的加工；弧三角－圆孔型系统中间可出成品，但孔型磨损不均，机架间张力不均匀。

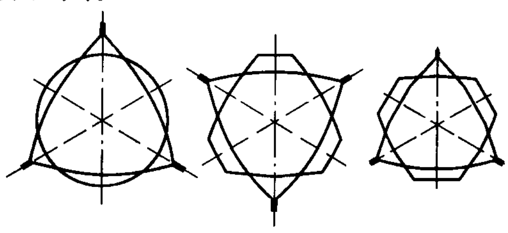


图 8.4-4　弧三角孔型系统

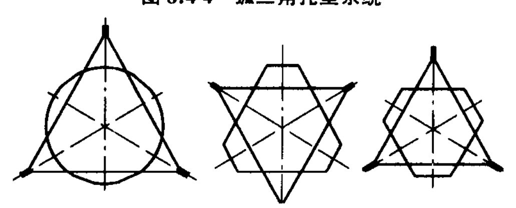


图 8.4-5　平三角孔型系统

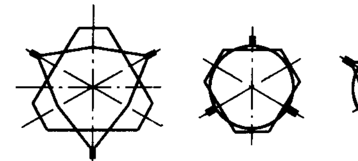
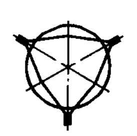
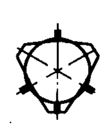




图 8.4-6　弧三角－圆孔型系统

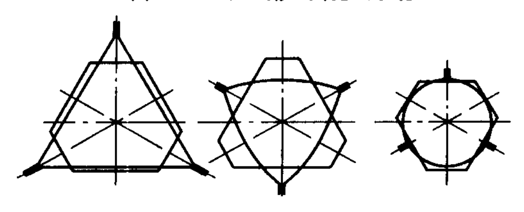


图 8.4-7　平三角－弧三角－圆孔型系统

(3) 技术参数

三辊 Y 型连轧机，简称 Y 型轧机，经过几十年的发展变化，目前国内外采用的三辊 Y 型连轧机根据其机架形式的差异，主要有两种：闭式机架的三辊 Y 型连轧机和开式机架的三辊 Y 型连轧机，一般闭式机架牌坊为整体铸钢（或铸铁）结构，多用于铜、铝线杆轧制，也可用于轧制钨、钼烧结坯条；开式机架牌坊由 3 个高强度螺柱将两片铸钢（或铸铁）开式牌坊联结组成，便于装拆轧辊更换孔型，用于钨、钼烧结坯条、镍合金、钛合金、钢铁线材，以及有色金属棒线材的轧制。

三辊 Y 型连轧机区别于其他轧机的最大特点是机架内有 3 个互成 120°交角的圆盘状轧辊，其轧槽组成孔型，观其外型，三个轧辊的布置相似于字母“Y”，故称三辊 Y 型轧机。KOCKS 公司 ϕ250 mm 三辊 Y 型连轧机和国产 ϕ370 mm 三辊 Y 型连轧机的技术参数见表 8.4-10。

(4) 轧制工艺

1）Y_{370}轧制工艺　该轧机采用弧三角－圆孔型系统，采用一次加热、11 机架连轧的生产工艺，将 ϕ50 ~ 55 mm 的烧结钼条一次轧制成 ϕ17 mm 的圆形钼棒。

钼坯的加热温度大约 1 450 ~ 1 500℃，钨坯的加热温度为 1 700 ~ 1 750℃，从钼条进入轧机开始轧制至轧制终了，轧制时间为 20 ~ 30 s，轧制后钼棒表面温度下降约 200℃，金属变形过程完全在最佳变形温度区域内进行，确保成品钼棒以及最终产品性能均一。

表 8.4-10　三辊 Y 型连轧机的技术参数

技术参数	KOCKS 公司 ϕ250 mm 三辊 Y 型连轧机	国产 ϕ370 mm 三辊 Y 型连轧机
标称进口截面直径	17.4 mm	53 mm
制品规格	轧制棒：ϕ5.9 mm(六角形)(经两次轧制)	ϕ17.0 mm
轧制材质	烧结钨条，烧结钼条或钼棒	烧结钼条
轧制开坯温度	钨 1 700℃，钼 1 450 ~ 1 500℃	轧制温度：1 450℃
进口速度	≥0.15 m/s	0.152 7 m/s
出口速度	max.4.38 m/s	max.1.38 m/s
标称轧辊直径	250 mm	370 mm
机架间距离	350 mm	第 1，2 机架间距 560 mm，第 10，11 机架间距为 600 mm，其余机架间距为 612 mm
孔型系统	平三角孔型	最后一个机架为圆孔型，其余为弧三角孔型
电机	直流电机：P = 25/250 kW，n = 150/1 500 r/min 辅助直流电机：P = 2/20 kW，n = 100/1 000	主电机：P = 450 kW，n = 1 485 r/min，U = 10 kV

2）Y_{250}轧制工艺　该轧机采用平三角孔型系统，采用两次加热、两次连轧的生产工艺，将 ϕ17.4 mm 的钨、钼坯条分两次轧制成 ϕ5.9 mm 的六角形杆材。

轧制烧结钨坯时，加热温度为 1 700 ~ 1 750℃，第一次采用 3 机架连轧，将坯条轧至 ϕ11.3 mm 的六角形棒材，之后更换机架，第二次轧制采用 6 机架连轧，将 ϕ11.3 mm 的六角形棒材轧制成 ϕ5.9 mm 的六角形杆材。

轧制烧结钼坯时，轧制工艺略有不同，加热温度约 1 450℃，第一次采用 3 机架连轧，将坯条轧至 ϕ12.5 mm 的六角形棒材，之后更换机架，第二次轧制采用 7 机架连轧，将 ϕ12.5 mm 的六角形棒材轧制成 ϕ5.9 mm 的六角形杆材。

2.3.2 二辊式单机轧制

图 8.4-8 所示为在 205 × 400 轧机上轧制 ϕ14 ~ 22 mm 钨、钼棒材所用的孔型系。其轧制速度为 20 ~ 30 r/min，表 8.4-11 列出了轧制工艺条件。

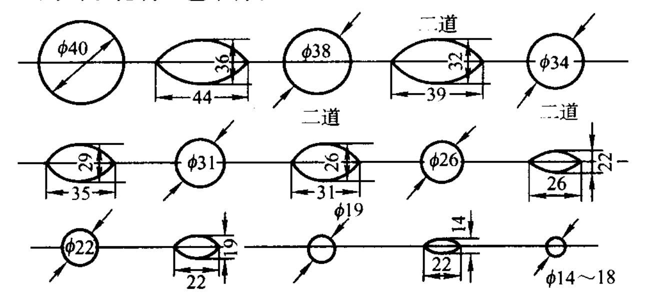


图 8.4-8　在 200 轧机上轧制 ϕ14 ~ 22 mm 钨、钼棒材的孔型系

表 8.4-11 钨、钼棒材轧制工艺条件

牌 号	坯料尺寸/mm	成品尺寸/mm	坯料来源	加热温度/℃	第一火保温时间/h	终轧温度/℃	备 注
W-1	φ45	φ15~30	烧结	1 500~1 550	90		
	φ23×40	φ14~22	烧结	1 500~1 550	40~50	1 300	一火一道次轧制
	φ40	φ19~25	熔铸后挤压	1 250~1 300	80~90	1 300	轧制过程中加热温度与保温时间递降
Mo	φ45	φ15~30	烧结、熔铸后挤压	1 450~1 500	90	1 100~1 200	一火轧制数道次
				1 150~1 200	80~90	—	一火轧成成品

2.3.3 行星式轧机轧制

行星式轧机有较高的生产效率，轧制杆材具有良好的表面质量和内部组织均匀性。

俄罗斯冶金机械科学院设计的 CTaH-30 行星式轧机的轧制工艺为：将钨、钼坯条在 MCMY-150 型对焊机中焊接坯条清除焊瘤后，在预热感应炉内加热，清除焊接应力，然后通过 1 200℃ 的感应加热炉，送入行星式轧机以 0.28 m/min，夹持圈转速为 330 r/min 的工艺制度进行轧制。

3 钨、钼及其合金丝材的生产

经孔型轧制和旋锻开坯的钨、钼及其合金棒材，进一步旋锻至 3 mm 左右的棒材后，通过拉伸，可以得到各种直径规格的粗丝和细丝产品。

3.1 钨、钼及其合金丝材的分类及牌号

钨、钼及其合金丝材的牌号、用途见表 8.4-12。

表 8.4-12 钨、钼及其合金棒材的牌号及用途

名 称	牌 号		用 途
钨丝	W-1		制造电子管栅极边杆，引出线及其他零件
	W-2		制造电极等
钨铝丝	WAl_1	L	制造高色温灯泡，耐冲击特殊灯泡的螺旋或双螺旋灯丝及其他零件等
		M	制造发射管阴极和有较高要求的电子管折叠式灯丝栅极及其他零件等
	WAl_2	L	制造电子管和白炽灯泡的螺旋式灯丝及其他零件等
		M	制造电子管折叠式灯丝，栅丝，阴极及其他零件等
钨铼丝	WRe_3，WRe_5，WRe_{20}，WRe_{25}		制作高温热电偶
钼丝	δ		用于电子管栅极螺旋丝，辗压带及其他要求有较高伸长率的电真空零件
	Mo-1		用于电子管零件，白炽灯泡的挂钩，绕钨丝螺旋线的芯线及其他零件
	Mo-2		用于发射管的栅极边杆，支杆，引出线及其他零件，电火花切割丝
钼合金丝	MoW_{20} MoW_{50}		用于电子管灯丝和高温热电偶

注：WAl_1 可以代替 WAl_2；L 表示钨丝须进行绕螺旋和抗拉强度试验；M 表示钨丝须进行弯折和抗拉强度试验，以检查脆性；δ 表示该类钼丝退火后需有伸长率的要求。

3.2 钨、钼及其合金丝材的拉伸加工

3.2.1 工艺流程

旋锻或轧制所得的钨、钼及其合金条棒材拉伸成丝材的工艺称为拉伸工艺。其工艺流程见图 8.4-9。

3.2.2 工艺参数

1）加热温度 钨、钼及其合金在室温或较低温度下的塑性较低，而变形抗力较高，因此，在拉伸时需加热到一定温度才能使加工过程顺利进行。

钨、钼及其合金拉伸大多采用煤气加热，其加热温度的确定，除满足丝材具有足够的塑性和避免分层或劈裂外，还需适应拉伸加工的特殊要求。在拉伸条件下，丝材从模孔中出来后要承受一定的拉伸应力，为此，丝材加热后就必须保持一定的抗拉强度，才能避免断丝。随加热温度的升高，丝材的拉伸应力降低，但其抗拉强度的下降更显著。不均匀性增加。这些均会使成品的绕丝性能和直径的一致性下降。

旋锻结束后的钨、钼及其合金棒材，在开始拉伸时，为了获得足够的塑性，加热温度应稍高于回复温度，随着变形程度的增大，丝材纤维组织逐步成长，塑性也逐步提高，加热温度逐步降低到回复温度的范围内。

丝材细拉过程中一般温度较低，因为拉伸温度过高，不但丝材的抗拉强度降低，而且会使石墨乳润滑剂涂层被破坏而造成丝材表面氧化，使拉伸摩擦力增大，拉伸安全系数降低，产生“缩丝”和断丝现象。若拉伸温度过低，丝材的塑性差和变形抗力较高，易产生分层或劈裂现象。若加热不均匀，则会导致丝材组织和性能不均匀性增加。这些均会使成品的绕丝性能和直径的一致性下降。

钨、钼及其合金的拉伸温度规范见表 8.4-13 和表 8.4-14。

2）拉伸润滑 在拉伸过程中，不可避免的要发生拉丝模与丝材间的摩擦力，这种摩擦力在极少数情况下有利于加工过程，在大多数情况下，摩擦力是一种有害的力，因此，必须设法减少其影响，其主要措施就是采用良好的润滑剂。

钨、钼及其合金拉伸时主要以石墨乳作为润滑剂，这种润滑剂不仅在拉伸变形过程中起润滑作用，而且在加热或热拉过程中起保护丝材表面不被氧化的作用。石墨乳的选择应要求摩擦因数小，附着力强，能牢固、均匀地附着在被拉丝材表面。

目前，在拉伸生产中大多采用胶体石墨乳，常用的胶体石墨乳牌号和性能见表 8.4-15，拉伸各阶段对石墨乳的要求不相同，见表 8.4-16。

3）变形量 经旋锻后的钨、钼及其合金棒材，已具备足够的塑性和强度，可采用大的道次变形量进行粗拉伸。开始拉伸的道次变形量可达 40%，其变形均匀性好，有利于丝材纤维组织的形成、成长和完善，得到均匀排列的 <110> 织构。同时，根据钨、钼及其合金丝拉伸时加工硬化速率较快的特点，粗拉的道次变形量分配，应按每一道次顺次减少的规律分配。

对于钨、钼及其合金的细拉而言，合理道次变形量的选择应首先保证在拉伸过程中不缩丝和不断丝、丝径一致、表面质量光滑黑亮、不出现曲丝（丝材有一种波曲不平或扭折

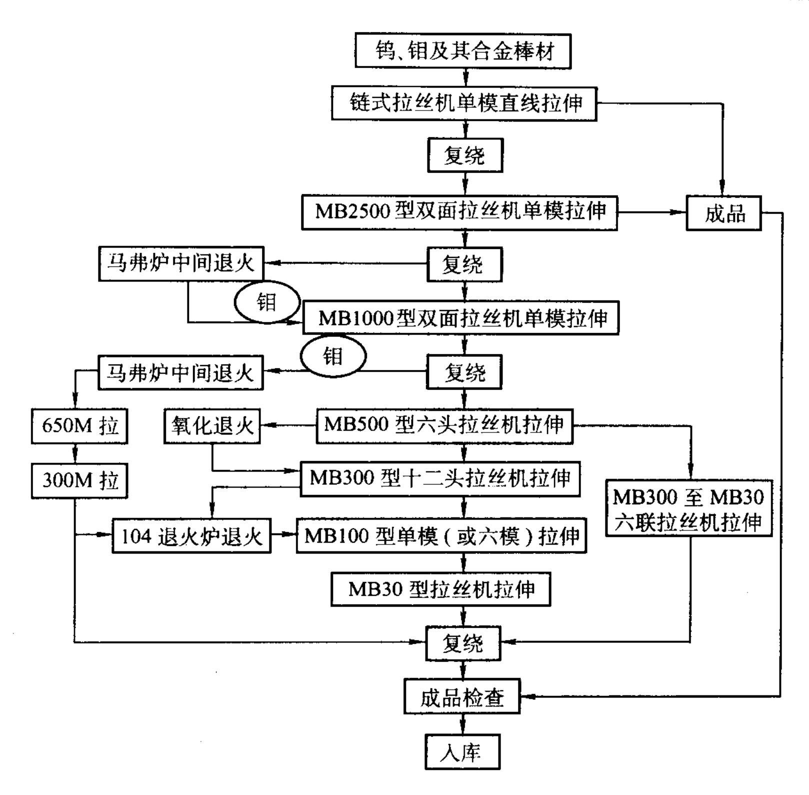


图 8.4-9　钨、钼及其合金丝材拉伸工艺流程

表 8.4-13　钨及其合金的拉伸温度规范

拉伸机类型	直径范围/mm	加热温度/℃				备注
		W-1、WAl_1	WTh_7、WTh_{10}、WTh_{15}	WRe	WCe	
链式	3.00~1.30	1 200~750	1 250~800	1 280~1 200	1 000~800	料温
MB2500B	1.20~0.70	950~700	1 000~750	1 200~1 100	—	料温
MB1000B	0.65~0.43	850~600	850~700	1 000~900	—	料温
MB500B	0.40~0.28	750~550	800~600	850~650	—	炉温
MB300B	0.26~0.10	700~500	750~550	800~600	—	炉温
MB100B	0.10~0.04	600~450	—	700~550	—	炉温
MB30B	0.038~0.010	500~400	—	—	—	炉温

表 8.4-14　钼及其合金的拉伸温度规范

拉伸机类型	直径范围/mm	加热温度/℃			备注
		Mo-1、Mo-2	MoW_{20}	MoW_{50}	
链式	3.00~1.90	850~650	1 200~850	1 200~850	料温
MB2500B	1.80~0.80	850~600	950~800	950~800	料温
MB1000B	0.72~0.46	650~550	850~700	850~700	料温
MB500B	0.43~0.30	650~500	750~550	750~550	料温
MB650M	0.43~0.30	650~500	750~550	750~550	料温
MB300M	0.28~0.10	600~450	700~500	700~500	炉温
MB100B	0.12~0.07	500~400	—	—	炉温

表 8.4-15　石墨乳的技术条件

牌　号	粒　度/μm	干燥剩余物/%	残余灰分/%	含石墨量/%	沉降度/%	批　重/kg
S-0	1~2	≤20	≤1.5	≥17.5	≤7.5/8 h	500
S-1	3.7	≤25	≤2	≥21.0	≤7.5/8 h	500

表 8.4-16　钨、钼及其合金拉伸时对石墨乳牌号和密度的要求

拉伸机型号	直径范围/mm	石墨乳密度范围/$g\cdot cm^{-3}$	石墨乳牌号
链式	3.00~1.30	1.130~1.140	
MB2500B	1.20~0.70	1.100~1.080	S-1
MB1000B	0.65~0.43	1.080~1.045	
MB500B	0.40~0.28	1.040~1.045	
MB300BM	0.26~0.10	1.030~1.032	
MB650M	0.65~0.30	1.040~1.045	S-0
MB100B	0.10~0.04	1.026~1.028	
MB30B	0.038~0.01	1.026~1.028	

不直）和大的曲环直径等。当道次变形量过小时，丝材表面粗糙和颜色不一致，易出现曲丝且丝的曲环直径小，如不及时进行消除应力退火而继续拉伸，将会发生断丝；当道次变形量过大时，丝材加工硬化速率快，丝材与模壁的摩擦力大，使拉伸力增加，当拉伸应力大于丝材的强度时，则会发生缩丝，甚至断丝现象。

钨、钼及其合金的道次变形量分配一般规范见表 8.4-17

所示。

表 8.4-17　钨、钼及其合金的道次变形量分配规范

名　称	直径范围/mm				
	8.0~3.5	3.00~0.80	0.75~0.55	0.50~0.20	0.20 以下
	道次变形量/%				
钨及钨合金	—	24~15	17~14	17~9	17~6
钼及钼合金	—	23~16	19~15	17~9	17~8

钨、钼及其合金的粗丝采用较大的道次变形量拉伸时，其变形速度将增加，因而变形热效应也增高，必须对拉丝模采取散热措施，才能使丝材进、出模孔的温差符合预定范围，拉伸速度不宜过快。细拉时，一般采用较小的道次变形量，并随丝径减小，道次变形量也相应减小，因而拉伸速度也可逐步增加。

4）退火　丝材退火的目的主要是消除加工硬化、提高丝材继续拉伸的加工塑性和达到所要求的成品性能，退火工艺是否合理直接影响到成品的质量。

一般对于转入拉伸时棒材的直径越大，或采用大的道次变形量拉伸时，由于加工硬化率较高，因而中间退火点应增多，但为了不降低生产效率，在加工过程的中间退火不应超过三次。采用大的道次变形量拉伸，并适当增加中间退火点，将使拉伸状态的丝材抗拉强度提高，有利于减小拉伸的断丝次数。

钨、钼及其合金丝经高温退火后，如果发生再结晶和晶粒长大，即使在室温下也显示脆性，因此，退火时，应防止再结晶和晶粒长大。

钨、钼及其合金丝的退火工艺规范见表 8.4-18 所示。

表 8.4-18　钨、钼及其合金丝的退火规范

牌　号	退火直径 /mm	退火温度 /℃	退火拉伸速度 /m·min⁻¹	退火保温 时间/min
Mo-1，Mo-2	0.80	920~980	—	25~30
	0.65	1 000±50	—	25~35
	0.46	1 000±50	—	25
WAl，WTh	0.305~0.25	1 250±50	14~24	—
WAl	0.130~0.079	1 400~1 300	32~40	—
	0.04~0.035	1 000~900	40~50	—

3.2.3　钨、钼及其合金丝材的常见缺陷及防止措施

经旋锻后的钨、钼及其合金棒材，在拉伸力的作用下，通过截面积逐渐减小的拉丝模孔，使丝材产生塑性变形而获得一定尺寸的丝材。为了实现这些目的，需采用各种类型和型号的拉伸机、复绕机、退火炉等。

钨、钼及其合金丝材的常见缺陷、产生原因及防止措施见表 8.4-19。

表 8.4-19　钨、钼及其合金丝材的常见缺陷、产生原因及防止措施

缺陷	产生原因	防止措施
脆　断	退火或拉伸温度过高	适当降低温度
劈裂或硬脆	拉伸温度过低，道次变形量过大	适当提高温度，减少道次变形量
拉伸时断丝	1）拉伸温度过高 2）道次变形量过大 3）划伤 4）模子孔型不好 5）石墨乳润滑不好	1）适当降低拉伸温度 2）适当减小道次变形量 3）避免划伤 4）选择孔型好的模子 5）换上质量好的石墨乳
划伤	1）模子缺陷 2）润滑剂脱落	1）加强模子检查 2）换上质量好的石墨乳
毛　刺	旋锻棒表面有潜伏的横裂纹、叠折、较深的锤痕	1）旋锻时温度不能过高，防止模子夹料、啃料 2）加强旋锻棒料的检查
表面氧化	石墨乳脱落	1）选择好的石墨乳 2）防止拉伸时开风过大
螺旋竹节	1）矫直模进出口未倒棱角 2）矫直时，两矫直模间距太小 3）矫直模孔离矫直中心线太远	矫直时，必须将模子间距、中心距调好，通过试矫合格后才能大批生产

4　钨、钼及其合金板、带、箔材的生产

钨、钼及其合金板、带、箔主要是通过将板坯进行轧制而生产出来的，其中板坯的供应有两种，一种是粉末冶金烧结板坯，另一种是真空熔炼制取的铸锭经挤压、锻造、轧制而得到的板坯。粉末冶金法制备板坯成本低，目前国内外一般均采用此类板坯供板、带、箔生产。

钨、钼及其合金板材一般指热轧板材，带材和箔材指冷轧板材。

4.1　钨、钼及其合金板、带、箔材的品种与规格

目前所生产的钨、钼及其合金板、带、箔材的品种与规格见表 8.4-20。

表 8.4-20　钨、钼及其合金板、带、箔材的品种与规格

名　称	品种	规格范围/mm			交货状态
		厚度范围	宽度范围	长度范围	
钨及钨合金	板材	3.0~10	50~300	100~500	R
		0.2~3.0	30~200	50~500	R
		0.1~0.2	30~150	50~500	Y、m
	箔材	0.007 5~0.09	20~60	—	Y
钼及钼合金	板材	0.8~4.0	45~400	300~600	R
	带材	0.1~1.0	45~900	100~3 000	Y、m
		0.1~0.5	180~230	1 000~4 000	Y、m
	箔材	0.01~0.09	30~200	>500	Y

注：R—热轧态；Y—冷轧态；m—消除应力状态。

4.2　钨、钼及其合金板、带、箔材的轧制加工

4.2.1　工艺流程

钨、钼及其合金板、带、箔材生产的工艺流程如表 8.4-21 所示。

4.2.2　工艺参数

（1）热轧工艺参数

1）热轧加热温度　钨、钼及其合金具有高的熔点，高的变形抗力以及粉末冶金板坯多孔的等轴晶粒结构，易导致低温脆断，因此其轧制开坯必须加热到高温下进行。

表8.4-21 钨、钼及其合金板、带、箔材生产的工艺流程

工序名称	纯钨板、带、箔材	纯钼板、带、箔材
板坯 热轧 消除应力退火 碱、水洗 表面清理 温轧 消除应力退火 碱、水洗 剪切 沸腾碱水洗 冷轧 成品或半成品剪切 除油清洗 真空消除应力退火 焊接引带 箔材冷轧 成品检查 包装入库	热轧板 温轧板 冷轧软状态板 冷轧硬状态板 冷轧箔材	温轧板 冷轧软状态板 冷轧硬状态板 冷轧箔材

钨板在1 200℃以前，塑性无明显变化，当温度超过1 400℃时，塑性才明显提高，温度在1 600℃时板材伸长率几乎为1 400℃时的一倍，变形抗力仅为1 400℃时的一半，热轧的开坯温度为1 550～1 600℃。钼板加热温度低于1 100℃时，塑性无明显变化，超过1 300℃时塑性明显提高，其热轧开坯的温度为1 450～1 500℃。

钨、钼及其合金板坯的开坯温度规范见表8.4-22所示。

2）热轧变形量和热轧速度　钨、钼及其合金塑性温度范围窄，变形抗力大，其总变形量需经轧制结合多次退火才能完成，但为了防止氧化，提高生产率，在轧机能力允许的条件下，应尽量增加两次退火间的总变形量。

在道次变形量分配方面，如果太小，变形往往不能深入板坯中部致使产生严重的不均匀变形，造成轧件张嘴和分层。因此，道次变形量必须加大（尤其是初轧道次变形量）。

在轧制速度方面，为提高生产率和保证所要求的终轧温度，一般采用高速轧制。但在开坯时，为改善咬入条件，以低速轧制为好，在中间轧制阶段，随轧件变薄可提高轧制速度。

钨、钼粉末冶金烧结板坯热轧工艺参数如表8.4-23所示。

表8.4-22 钨、钼及其合金板坯的开坯温度规范

名称	牌号	板坯厚度/mm	加热制度				板坯类型
			加热温度/℃	加热时间/min			
				感应炉	电炉煤气炉	钼丝炉	
钨	W－1，W－2	22	1 550～1 600	20～7	—	100	粉末冶金
		20	1 250～1 300	20～7	—	60	熔炼—挤压—锻造
钼	Mo－1，Mo－2	22	1 450～1 500	20～7	—	100	粉末冶金
		30	1 150～1 200	20～7	20～30	—	熔炼—挤压—锻造
	Mo－0.5Ti	22～25	1 200～1 220	20～7	30	—	熔炼—挤压—锻造

表8.4-23 钨、钼粉末冶金烧结板坯热轧工艺参数

名称	设备类型	轧后板坯规格（厚×宽×长）/mm	加热制度			压下制度			
			加热次数	加热温度/℃	加热时间/min	轧制道次	道次最大变形量/%	平均道次变形量/%	总变形量/%
钨	氢气钼丝炉；二辊可逆轧机	8.0×180 ×L	1	1 550	50	1	27.1	22.0	64
			2	1 450	15	1	21.8		
			3	1 400	10	1	20.0		
			4	1 400	10	1	20.0		
钼	氢气钼丝炉；ϕ420×380 mm二辊可逆轧机	8.5×180×L	1	1 500～1 450	50	3	30	28.6	61

3）热轧板材常见缺陷及消除方法　钨、钼及其合金热轧板材常见缺陷、产生原因及消除方法见表8.4-24。

表8.4-24 钨、钼及其合金热轧板材常见缺陷、产生原因及消除方法

缺陷	产生原因	消除办法
轧件头部张嘴开裂	第一道次变形量小于25%	第一道次变形量大于25%
表面裂纹	1）表面氧化皮与吸气层未除净 2）板坯厚度不均，造成严重地不均匀变形 3）表面降温太快，塑性降低 4）加热温度不均匀，表面温度太低 5）道次变形量分配不均匀，忽大忽小	1）严格控制表面质量 2）板坯形状规整，尺寸均匀 3）采用预热辊，防止轧件表面降温过快 4）加热均匀 5）合理分配道次变形量

续表8.4-24

缺陷	产生原因	消除办法
麻坑麻点	1）加热温度过高或时间过长 2）氧化皮脱落被压入表面	1）严格控制加热温度和时间 2）控制好终轧温度，防止氧化皮脱落
表面压坑	1）轧件边部毛刺被压入轧件表面 2）炉内耐火物落在表面轧制时压入 3）板表面存在异物被压入	1）及时清除轧件飞边和毛刺 2）及时清除轧件表面异物 3）轧辊及时更换
划伤	导板、辊道、导尺、轧辊有粘结物或毛刺	轧制时注意检查表面，及时清除黏结物
裂边	1）板坯温度不均匀，边部温度低 2）辊型配置不当，喂料时倾斜 3）道次变形量过大	1）加热温度要均匀，操作速度快 2）调整好辊型，喂料时要正 3）控制好道次变形量

续表 8.4-24

缺 陷	产生原因	消除办法
翘曲	1）辊型配置不当，上下辊直径尺寸不一致 2）板坯表面温差过大，道次变形量过大	1）调整好辊型，上下辊直径要一致 2）板坯温度要均匀，分配好道次变形量
舌头	轧辊凸度过大，道次变形量小	更换轧辊，道次变形量不能太小
轧斜	1）喂料偏斜，压下调整不一致 2）板坯尺寸不均，形状不规正	1）喂料要正，两边压下要一致 2）板坯要规正，尺寸一致
镰刀弯	1）喂料偏斜，压下调整不一致 2）板坯宽度方向厚度不均匀 3）轧辊曲线磨的不正，最大值偏离中心	1）喂料要正，两边压下要一致 2）板坯厚度要一致 3）及时检查好轧辊曲线
厚度超差	操作不慎，压下指示失调	细心操作，及时检查压下指针
厚度不均匀	1）喂料偏斜，压下调整不一致 2）辊型不当 3）板坯温度不均匀，厚度不一致	1）喂料要正，两边压下要一致 2）调整好辊型 3）加热温度要均匀，板坯尺寸要均匀
性能不合格	1）加热温度过高 2）总变形量太小 3）终轧温度控制不好	1）严格控制加热温度 2）正确选择总变形量 3）控制好终轧温度

(2) 温轧的工艺参数

1）温轧加热温度　钨、钼及其合金具有塑－脆转变这一特点，经高温热轧后的板材，其塑－脆转变温度远高于室温，室温下加工呈现明显的脆性，不能承受有效的冷加工，就必须进行温加工（低于再结晶温度）和消除应力退火。

目前生产中的加热温度是随变形量的增加而逐渐降低的，表 8.4-25 列出了钨、钼及其合金温轧加热规范。

表 8.4-25　钨、钼及其合金温轧加热规范

名 称	牌 号	板坯规格		加热制度		炉内气氛
		轧前厚度/mm	轧后厚度/mm	加热温度/℃	加热时间/min	
钨	W	8.0	3.0	1 200 ~ 1 000	20 ~ 10	还原性
		3.0	1.0	900 ~ 800	10	
		1.0	0.5	700 ~ 600	10	
		0.5	0.2	500 ~ 200	—	
钼及钼合金	Mo	8.5	1.0 ~ 0.8	1 200 ~ 400	10 ~ 3	还原性
		2.5	0.5	600 ~ 500	—	
	Mo－0.5Ti	2.5	0.6	700 ~ 500	—	

2）温轧变形量　温轧总变形量是降低钨、钼及其合金塑－脆转变温度，改善低温脆性的重要因素，总变形量越大，塑－脆转变温度越低。

温轧时，由于轧制温度较低，变形抗力大并有一定的加工硬化作用，因此，当轧件轧制到一定厚度时，必须进行中间退火。钨板温轧时，两次退火间的总变形量小，需经多次加热轧制才能完成，而钼及合金板温轧时，塑性好，两次退火间的总变形量较大，经一次加热轧制即可完成。

在确定两次退火间的总变形量时，既要考虑轧机能力，又要考虑对板材质量的影响。过大的变形量会使轧制道次增多，表面加工硬化严重，造成不均匀程度增加。生产中，两次退火间的总变形量一般控制在 50% ~ 70%。

对于道次变形量的分配，主要应考虑到轧机能力，应随轧制温度降低，遵守由大到小的原则。温轧时板材常见的缺陷基本与热轧相同。

目前，钨、钼及其合金板材温轧工艺参数见表 8.4-26。

表 8.4-26　钨、钼及其合金板材温轧工艺参数

合金牌号	工序名称	加热次数	加热制度		轧件厚度		轧制道次	压下制度			累积总变形量/%
			加热温度/℃	加热时间/min	轧前厚度/mm	轧后厚度/mm		最大道次变形量/%	平均道次变形量/%	两次退火间总变形量/%	
W	温轧	6	1 200 ~ 1 000	20 ~ 10	8.0	3.0	6	17.5	15.2	62.5	97
	退火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	温轧	6	900 ~ 800	10	3.0	1.0	6	20	18.7	66.8	
	退火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	温轧	6	700 ~ 600	10 ~ 15	1.0	0.5	6	12	10.7	50	
	退火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	温轧	8 ~ 10	< 800	—	0.5	0.25	多道次	< 10	—	50	
Mo	温轧	2	1 300 ~ 900	10	8.5	2.8	6	27	16.7	67	90
	退火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	温轧	2	900 ~ 700	—	2.8	0.8	6	25	18.8	71.5	
Mo－0.5Ti	温轧	1	760 ~ 700	—	2.5	1.1	—	—	—	56	76
	退火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	温轧	1	500	—	1.1	0.6	—	—	—	45.4	

(3) 冷轧的工艺参数

冷轧板材由于产品表面质量要求比较高，加工硬化现象严重，因此，对于总变形量和道次变形量的选择就尤为重要，是需重点考虑的工艺参数。

1) 总变形量　冷轧时，考虑到加工硬化作用，必须进行中间退火，其总变形量主要分为中间冷轧总变形量和成品冷轧总变形量两种，其中前者为两次退火间的总变形量，后者为满足成品技术要求的总变形量。

对于钨、钼及其合金板材的冷轧，一方面变形抗力很大，另一方面产品规格较小，可以充分利用金属塑性和轧机能力，两次退火间的总变形量可达50%以上。如宽度大于600 mm的钼及钼合金板材冷轧时，由1 mm轧制成0.3 mm时，一般需轧制70～100道次，易产生分层或折叠等现象，成品率较低，因此中间冷轧总变形量控制在15%～60%范围内。

2) 道次变形量　目前，限制道次变形量的主要因素是轧机能力，在轧机能力允许的条件下，一般应尽量增大道次变形量，且随加工硬化程度的增加，道次变形量逐渐减小。

对于钨、钼及其合金板材的道次变形量的分配，遵守由大到小的原则，这主要是由于开始冷轧时，板材经预热使得变形抗力较小而有利于轧制，同时采用较大的道次变形量可减轻不均匀变形程度，随轧件不断变薄，加工硬化也不断增加，其道次变形量相应减小，控制在2%～10%。

3) 张力　采用块式轧制时，受轧机生产能力的限制，轧制道次一般很多，生产小于0.5 mm的薄板比较困难，必须用带张力的多辊轧机进行带式方法生产。

张力是生产带材的必要条件，能保证轧件平稳咬人，显著降低轧制压力，提高总变形量和道次变形量，控制板厚，消除带、箔材轧制过程中产生的浪形、压折等缺陷。在轧制过程中与轧制力的变化、辊型的变化以及轧制速度相配合，当轧制力升高时，张力增大，当轧件变薄时，张力减小。

钨、钼及其合金板材冷轧工艺参数见表8.4-27。

4) 冷轧板、带、箔材的缺陷及消除方法　冷轧中常见的产品缺陷和产生的原因、消除办法如表8.4-28所示。

表8.4-27　钨、钼及其合金板材冷轧工艺参数

合金牌号	板坯规格/mm		轧制厚度/mm	中间冷轧总变形量/%	成品厚度/mm	成品冷轧总变形量/%	道次变形量/%	备　注
	厚度	宽度						
W-1, W-2	0.60～0.65	<50	0.27	<60	0.27	<60	<10	板坯预热100～150℃
	0.20～0.25	<200	0.1～0.15	50～60	0.1	<60	<10	板坯预热100～200℃
Mo-1, Mo-2	0.8～1.0	<200	<0.5	50～60	0.1	<60	<10	
Mo-0.5Ti	0.6～2.0	>600	0.33～1.0	≤50	0.3～0.5	40～50	<10	板坯预热300～400℃

表8.4-28　冷轧中常见的产品缺陷和产生的原因、消除办法

缺　陷	产生原因	消除办法
表面裂纹	1) 来料表面裂纹未清除干净，冷轧时扩展 2) 表面脆性吸气层未清除，轧制时表层与内层金属变形不一致，表面被拉裂 3) 道次变形量小，道次太多，表面硬化太快，轧制时开裂 4) 道次变形量分配不均匀，忽大忽小	1) 严格控制表面质量 2) 合理分配道次变形量 3) 消除引起不均匀变形的原因，保证板坯退火温度均匀，提高轧制质量
金属压入物	轧件边部毛刺及尾部掉渣被压入产品表面	及时清理板坯边部毛刺、裂边、裂头和异物
非金属压入物	1) 环境卫生差，粉尘异物落在轧件表面 2) 经碱、酸洗后表面清洗不干净	及时清除轧件表面黏着物
划伤	1) 导板、辊道、导尺、轧辊有黏结物或毛刺 2) 操作不细心，使之相互碰撞划伤表面	1) 轧制时注意检查表面，及时清除黏结物 2) 操作要细心，不要乱拉乱撞
裂边	1) 来料裂边未清除，轧制时发生扩展 2) 冷轧变形量过大，边部被拉裂 3) 辊型配置不当 4) 退火不均匀	1) 来料前裂边要清除 2) 调整压下规程 3) 配置好轧辊曲线 4) 改进退火工艺

续表8.4-28

缺　陷	产生原因	消除办法
压折	1) 轧辊曲线配置不当，喂料偏斜 2) 道次变形量分配不当 3) 板坯退火不均匀 4) 润滑条件不好，张力不稳定 5) 板坯厚度偏差大	1) 调整辊型或更换轧辊，喂料要正 2) 调整好道次变形量 3) 改进退火工艺 4) 加强润滑，调整好张力 5) 保证板坯质量
表面起皮	1) 道次变形量小，轧制道次过多 2) 粉末烧结板坯密度偏低	1) 调整压下规程 2) 保证板坯质量
分层	1) 粉末烧结板坯密度不均匀 2) 热轧的不均匀变形致使产生分层并带入冷轧 3) 中间退火不均匀 4) 第一道变形量小于25%	1) 保证板坯质量 2) 控制热轧工艺 3) 改进退火工艺
厚度超差	1) 量尺寸不精确，误差过大 2) 压下指示失调	细心操作，及时检查压下指针
浪形 瓢曲 轧斜	1) 喂料偏斜，压下调整不一致 2) 道次变形量分配不均匀 3) 轧辊曲线配置不当或辊型调整不好 4) 润滑条件差，张力不均匀 5) 来料厚度不均匀 6) 中间退火不均匀	1) 喂料要正，两边压下要一致 2) 改进压下规程 3) 及时检查好轧辊曲线 4) 改善润滑条件，调整好张力 5) 板坯厚度要一致 6) 改进退火工艺
性能不合格	1) 来料化学成分不合格或性能不均 2) 冷轧成品总变形量选择不当 3) 板料退火不均匀	1) 来料必须满足标准 2) 正确选择成品总变形量 3) 改进退火工艺

5 钨、钼及其合金管材的生产

5.1 钨及其合金管材的生产

钨的熔点、强度、硬度、塑性-韧性转变温度以及热导率均高于一般金属，虽然可以用通常的挤压、锻造、轧制、拉伸等方法来生产管材，但比较困难。用一般金属常规工艺来生产钨管材时要采取一些特殊的措施，对润滑条件、模具材料等要求均比较严格，目前正大力发展制取钨管材的特殊方法，如气相沉积，旋压、双金属轧制法去芯成管等。

钨的管坯锭的制取有粉末冶金法、真空熔炼法、气相沉积法。用粉末冶金法生产管坯比较有效，成品率较高。

5.1.1 挤压法、拉伸法制取钨管及制品

用来挤压钨棒的圆柱形坯锭，经机械加工成具有90°~120°的锥形头，有利于均匀变形，减少挤压制品裂头现象，管坯可由真空熔炼铸锭钻孔或粉冶法制取。

挤压法用润滑剂一般为玻璃粉（G7301），玻璃布包裹坯锭，模子用G7301玻璃粉或G7304玻璃粉润滑。目前还采用不锈钢（加热到700~800℃）或钼（加热到1 200~1 600℃）包套（壁厚5 mm）挤压，以减少热损失和降低挤压力，改善制品表面质量。

钨的室温热导率为0.476，1 700℃为0.264，热导率高，加热速度快。坯锭在氢保护的钼丝炉中加热，加热条件见表8.4-29所示。坯锭由加热炉进入挤压筒时间应在10~15 s内完成。

挤压速度选取设备的最高速度（120~300 mm/s），为了充分细化晶粒，钨的挤压比要求在3.5以上。粉末冶金及熔炼的钨及其合金棒材挤压加工条件见表8.4-30所示。

表 8.4-29 钨挤压坯锭加热条件

合金	挤压机吨位/t	筒直径/mm	加热温度/℃	保温时间/min	加热炉
W(光坯)	1 500	125,145	1 500~1 650	60~90	氢气,钼丝炉
	600	65,85	1 550~1 650	3~5	氢气,中频感应炉

表 8.4-30 粉末冶金及熔炼的钨合金挤压加工条件

材料	加工温度/℃	挤压速度/mm·min^{-1}	挤压比	挤压力/kN max	挤压力/kN min
粉末冶金 W-2%ThO_2	1 760	0.254	6.5/1	5 000	4 600
				4 900	4 500
				5 200	4 800
粉末冶金 W-0.35%HfC	1 760	0.254	6.5/1	6 000	5 700
				6 950	5 500
				6 000	5 500
电弧熔炼 W-0.35%HfC	2 149	0.254	6.5/1	6 500	5 600
				5 250	4 600
				6 100	5 200
粉末冶金 W-0.4Re-0.35%HfC	1 760	0.254	6.5/1	6 100	5 500
				4 800	4 500
				4 800	4 400

国外在加热温度2 050℃和挤压比19/1的情况下，已挤压出厚6.35 mm、长约3 050 mm T字形挤压件。

1）特殊挤压法制取钨管材　在钨管坯内装入钼芯，二者密封在纯钼或TZM合金钼包套内，进行双金属挤压。挤压后，钼包套及钼芯可于55℃下，在体积比2:2:1的H_2O、HNO_3、H_2SO_4混合溶液中溶解。对于大直径管材，也可将钼芯制成中空件，压入石墨芯。挤毕，用机械方法钻去石墨芯，以增加钼芯与酸液的接触面积，提高腐蚀速度。小直径钨管可用碳化钙或碳化铪芯，制取外径为ϕ3.18~ϕ21.3 mm、壁厚为直径10%的钨管。美国曾研制出一种生产小口径、薄壁钨合金长管方法。该法在钨管坯内同心套入钼、铪复合芯子，芯的外层是钼，内层是铪。挤压后，先用氢氟酸溶液洗去内芯，腐蚀速度开始是50.8 mm/h，以后可达到127 mm/h。内芯去掉后，再用上述的混合酸液去掉外层钼芯。国外有关钨及其合金管加工条件见表8.4-31。

表 8.4-31 钨及其合金管材的加工条件

坯料	粉冶法纯钨	粉冶 W-25Re	粉冶 W-30Mo-30Re	粉冶纯钨	纯钨加工坯	电弧熔炼 W-25Re
挤压方法	填料挤压	填料挤压	填料挤压	活动芯杆	活动芯杆	活动芯杆
包套	SUS304	钼	SUS304	钼	无	无
挤压温度/℃	1 150	1 400	1 100	17 502 200	1 650	2 100
芯子材料	Mo	Mo	SUS304	钼管	无	无
挤压比	4/1	4/1	7.4/1	17/1	5/1	4.9/1
管外径/mm	15.88	15.88	—	12.7~9.52	41.17	41.63
管壁厚/mm	1.57	1.57	—	2~0.51	8.13	8.38

用高速成形法在卧式挤压机上以50 m/s变形速度进行挤压，能使铸造钨以12/1~25/1的压缩比进行挤压。经16/1挤压比挤压的棒材具有完全再结晶组织，加热到250℃能以65%的断面收缩率进行轧制；在1 850~1 900℃的温度下，以8/1压缩比将粉末冶金烧结坯和电弧熔炼坯条挤压成扁材和无缝管材。

2）拉伸法制取钨管　经挤压和退火之后进行钨管的拉伸，一般使用可变形芯棒的双金属拉伸法。芯棒可用双金属挤压留下来的钼芯作为芯棒，也可TZM杆做芯棒。用此法拉伸钨管时，管的直径及壁厚可同时压缩变形，比普通的固定芯杆拉伸法有较大的变形量，但管材壁厚不均。

双金属管拉伸工艺条件为：拉伸的管坯尺寸ϕ6.35~ϕ10.2 mm，壁厚为直径的12%，拉伸温度为570~580℃，每道次变形量可达6.0%~24.2%，两次退火间总变形量可达38.2%，拉伸速度从838~940 mm/min。

用与上述相同的拉伸温度570~580℃拉伸W-25Re合金管时，在拉伸速度为762 mm/min的条件下，每道次变形量约为3%。

用淬火硬化的工具钢芯棒进行长芯杆移动拉伸也是钨管拉伸常用的方法。此法芯杆被夹紧与钨管同时通过模子，芯棒不变形，能均匀控制管材的壁厚及直径，使钨管表面光滑，道次变形量从5.0%~46.2%，速度为76~1 524 mm/min。对于W-25Re合金管，同样的温度、道次变形量从20.6%~28.1%。芯棒可用两辊均整机，通过辊子转动管子，同时挤压辊子和芯棒之间的管壁，使管壁稍变薄和增加圆周，并松开芯棒和管之间的接触。以上两种拉伸法适合于短管生产。

普通的固定芯杆（与上述长芯杆材质一样）拉伸法，在580℃拉拔温度下，道次变形量从每道次4.4%~18%，总变形量（两次退火间）达43.2%，拉伸速度为432~1 016 mm/min，总变形量41%。这种方法往往由于大的拉力易使管材破裂，常用来生产长的精密管材。

由于钨的脆性，不能直接用夹钳夹持锻造的管夹头来实现拉伸，而是用TZM钼合金作为芯棒夹头钎焊在管的锻造尖部，夹钳夹紧TZM凸出部分实现拉伸。

普通用的轧管法也用于钨管成品生产，但必须加热到与

拉伸钨管同样的温度。

5.1.2 化学气相沉积法生产钨管

气相沉积生产钨管是在钢管或铜管（型芯）内表面或外表面进行的镀覆。内表面沉积时，管子本身就是反应室，氟化物利用率高（90%），可生产任意长的 ϕ12～75 mm 的管材。在芯管外表面沉积时，芯管应恒速转动，以保证镀层均匀。生产管材的实例如下。

1）直接用 CVD 法生产薄壁钨管　把薄壁不锈钢管的外径拉拔到所需钨管的内径尺寸，用薄壁不锈钢管做芯管，通电加热钢管，用电流控制沉积温度（管内放置热电偶测温），有控制管基体的电阻提高沉积均匀性。钨沉积少处，电流密度增大，促使该处局部温度升高，而加快了沉积速度并提高了均匀性。在 650℃温度下沉积内径 ϕ56 mm 管材在 1 333.3 Pa 的压力下，通入 100 cm^3/min WF_6 和 2 100 cm^3/min 的 H_2，钨沿钢管 231 mm 长度上以 0.14 mm/h 的沉积速度进行沉积，可生产 1 016 mm 长、内径为 ϕ5.6 mm、壁厚 0.76 mm 的管材。冷却后，由于不锈钢管与沉积的钨层膨胀系数不同，钢管容易从芯管上取出。管材的组织为沉积状态的晶粒结构。

2）用 CVD 法生产厚壁管坯　在 550～600℃温度下和 12～20 mol/h WF_6 耗量的情况下，用氢气还原 WF_6，使钨在铜管壁上沉积制取 ϕ60 mm×10 mm 的厚壁管坯，氟化物利用率达 90%。冷却后，用硝酸腐蚀去铜管芯。将管坯于 1 750～1 800℃加填料挤压成 ϕ30 mm×5 mm 钨管，剪成定尺，在 1 600℃进行二次挤压成 ϕ17 mm×1.5 mm 钨管。最后在 450～650℃温度下进行四道轧制：ϕ17 mm×1.5 mm→ϕ16 mm×1.1 mm→ϕ15.2 mm×0.8 mm→ϕ14.5 mm×0.55 mm→ϕ14.0 mm×0.4 mm，管的合格率可达 70%～80%。

在含钛、锆的 TZM 钼合金挤压坯套作为沉积的型芯，在其内表面或钼套管的外表面沉积钨达 7 mm 厚。将复合的管坯进行挤压和拉伸，其工艺参数见表 8.4-32 和表 8.4-33。在拉伸前及拉伸过程中必须进行 1 200℃、0.3 h 的消除应力退火，并在 500～700℃加热温度下拉伸。经挤压的管材部分呈再结晶状态，经拉伸后的管材具有加工态纤维组织。

表 8.4-32　化学气相沉积钨管坯挤压参数

挤压坯编号	挤压坯尺寸/mm			坯重/kg	加工前热处理		挤压管材尺寸/mm	
	直径		长度		温度/℃	挤压比	直径	
	外径	内径					外径	内径
1	2.985	0.815	6.0	14.6	1 760	7.4	1.310	0.718
2	2.955	0.815	5.9	14.4	1 700	7.8	1.305	0.753
3	2.990	0.815	6.0	14.6	1 700	7.1	1.264	0.724

表 8.4-33　复合管的拉伸及热处理参数

拉伸道次	CVD 管坯挤压尺寸/mm		加工前热处理温度/h	变形量/%	
	外径	壁厚		道次变形量	总变形量
1	0.816	0.031	0.3 h, 1 200℃	38	38
2	0.775	0.022	—	35	60
3	0.747	0.017	—	32.5	73
4	0.724	0.013	—	25.5	80
5	0.708	0.010	—	21.0	85

CVD 法生产钨管与加工钨管的成本比较。对直接用 CVD 法生产的钨管 A 与 CVD 法生产管坯后再加工 B 以及电弧熔炼或粉末冶金法生产的钨管 C 成本比较参数见表 8.4-34。由表看到，小直径薄壁气相沉积管的成本为通常制备的无缝管成本的 1/3，而由于 WF_6 的价格昂贵，所以厚壁管的 CVD 法成本较高。WF_6 占厚壁管成本的 16%，占薄壁管的 9%，降低 WF_6 的成本，CVD 法就会成为生产钨管的重要方法之一。

表 8.4-34　不同工艺生产钨管的成本比较

管材尺寸/mm		每种流程的单位长度管子的成本		
外径	内径	A	B	C
1.6	1.0	4.28X	—	6.3X
0.86	0.75	1.31X	3.5X	3.8X
0.73	0.67	X	2.3X	3.2X

注：X 为化学气相沉积薄壁小直径管的基价。

5.1.3 旋压法生产钨管

（1）工艺流程

钨的旋压设备及工具与钼的旋压相同，但由于钨的熔点、高温强度、塑脆转变温度均高于钼，所以，所用工艺参数存在明显差异。目前已由粉末冶金制取管坯，经热旋压生产了直径 ϕ12～9 mm，壁厚 0.3～0.25 mm、长度超过 600 mm 的无缝钨管。其所用的主要工艺流程如图 8.4-10 所示。

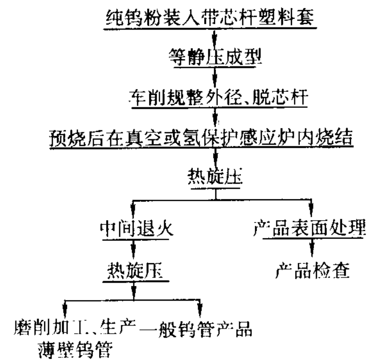


图 8.4-10　钨管旋压工艺流程图

（2）旋压管坯的制备工艺

1）装料　将粒度在 3.5～4.0 μm 范围的钨粉装入中间置有芯杆的塑料套中，两头密封。芯杆应具有超过 40HRC 的硬度，粗糙度 *Ra* 为 1.6 μm，并带有 0.005% 的锥度。芯杆尺寸要根据管坯实际收缩率而定。

2）等静压制管坯　压力在 196～294 MPa，保压 2～3 min后，生坯密度约 12 g/cm^3。为了获得壁厚均匀、表面光洁的管坯，压制后的管坯连同芯杆在车床上车削外径，并脱出芯杆。

3）烧结　管坯在钼丝炉内于 1 300～1 400℃预烧为 3 h 后，在真空炉或氢气保护感应炉内烧结，烧结温度 2 400℃，保温 3 h。表 8.4-35 示出了烧结温度与管坯性能的关系数据。由表看出，烧结管坯的密度在 17.7 g/cm^3 以上，才能顺利进行旋压加工。

表 8.4-35　烧结温度与烧结钨管坯的性能关系数据

烧结温度和保温时间	烧结密度/$g\cdot cm^{-3}$	硬度 HV	旋压性能
2 400℃，3 h	17.7～18.0	319	良好
2 300℃，3 h	17.4～17.6	285	有一定加工性能
2 200℃，3 h	17.3	264	难加工
2 100℃，3 h	16.6	241	脆裂

4）旋压　在辊轮式或钢球式立式热旋压机上进行旋压加工（旋压机设备、润滑、加热方式与钼管旋压相同）。旋压钨管时，变形抗力大，开始旋压温度达到 900～1 100℃，芯棒温度高达 550～650℃。随旋压次数增加，温度可降低。成品旋压温度为 600～700℃，此时芯棒温度为 400～450℃。选择合适的芯棒材质是钨管旋压技术的重要课题，必须设法防止旋压过程中芯棒软化。芯棒材质宜选用高温合金或 TZM 合金。曾试验用硬质合金芯棒，经 27 次使用后，表面硬度仍有 72 HRC。

旋压钨管时的道次变薄率，根据实际生产情况按如表8.4-36所列选择。各种规格钨管旋压工艺实例见表8.4-37。

表8.4-36　钨管旋压时道次变形率

金属钨旋压条件	道次变形率/%			两次退火间总变形率/%
	开坯	中间	成品	
用旋压轮热状态下旋压	20~25	20~25	20~25	约78
用滚珠热状态下旋压	11~23	15~35	13~27	

生产实践表明，在高温旋压条件下，要制取平直度好的一定长度的高精度无缝钨管，选择和精确控制末道旋压工艺参数是很重要的，应采用以下的方法。

保证管子长度方向上内孔尺寸公差良好的方法：在管子的整个末道旋压过程中，变形区的芯棒平均温度波动范围不超过100℃。以外径ϕ30 mm钨管为例，芯棒采用ϕ29.6 mm的GH4049高温合金，假若能使整个管子旋压过程中，芯棒的温度始终控制在800~900℃范围，这样芯棒实际膨胀330~400 μm。即旋压钨管的内孔能控制在ϕ29.59~29.36 mm公差范围；形变速度要慢，并杜绝停顿和变速现象。

表8.4-37　各种规格钨管旋压工艺实例

规格 /mm	道次 No	外径 D/mm	壁厚 t/mm	长度 /mm	延伸系数 $\frac{(D_0-t_0)t_0}{(D_1-t_1)t_1}$	$\varepsilon=(1-\frac{1}{\mu})$ /%	芯棒尺寸 /mm	芯棒材质	备注与热处理
		69.25	4.8	178					
	1	67.2	3.9	240	1.25	20.0	59.1	3Cr2W8	
	2	66.7	3.5	245	1.12	10.7	59.1	3Cr2W	
	3	65.8	3.1	270	1.19	16.0	59.1	3Cr2W	两头有少量开裂
	4	65.1	2.8	315	1.12	10.7	59.1	3Cr2W	
ϕ69.25×4.8→ϕ61.1×0.85	5	63.8	2.2	345	1.28	21.9	59.1	3Cr2W	一头有少量开裂
	6	62.6	1.6	340	1.39	28.1	59.1	3Cr2W	1 000~1 100℃ 保温1 h
					3.16	68.3			
	7	61.8	1.25	420	1.29	22.5	59.1	3Cr2W	
	8	61.1	0.85	600	1.48	32.4	59.1	3Cr2W	直接交货
					6.0	83.3			
		39.8	5.0						
	1	38.9	4.3	101	1.17	15.0	29.45	GH4049	
	2	38.2	4.0	115	1.08	7.0	29.45	GH4049	
	3	37.1	3.5	129	1.16	14.0	29.45	GH4049	
	4	36.0	3.0	144	1.19	16.0	29.26	GH4049	
				160	1.76	43			1 000~1 100℃
	5	35.0	2.6		1.17	15.0	29.26	GH4049	保温1 h
	6	33.6	2.0	170	1.33	25.0	29.26	GH4049	
	7	32.4	1.45	215	1.41	29.0	29.26	GH4049	
ϕ39.8×5.0→ϕ30.5×0.45				280	2.20	55.0			
	8	31.9	1.2		1.22	18	29.26	GH4049	料割成两根
		32.0	1.2	165					1 000~1 100℃
	9	31.2	0.8	160	1.52	34	29.26	GH4049	保温1 h
		31.3	0.8	230					
	10	30.95	0.7	230	1.15	13	29.26	GH4049	
		31.05	0.7	250					
				260	2.12	53			1 000~1 100℃
	11	30.7	0.55		1.28	22	29.26	GH4049	保温1 h
	12	30.5	0.45		1.23	19	29.26	GH4049	
					1.29	92			磨成高精度管
		19.7	4.0	120					
	1	19.3	3.8	127	1.07	6.5	11.7	TZM	
	2	19.0	3.6	141	1.06	5.7	11.7	TZM	
	3	18.2	3.2	158	1.15	13.0	11.7	TZM	
	4	17.3	2.8	177	1.18	15.2	11.7	TZM	
ϕ19.7×4.0→ϕ13.4×0.9	5	16.6	2.4	202	1.19	16.0	11.7	TZM	1 000~1 100℃
	6	15.9	2.2	230	1.13	11.5	11.7	TZM	保温1 h
					2.09	52			
	7	15.2	1.75	260	1.28	21.9	11.7	TZM	
	8	14.5	1.35	330	1.32	24.9	11.7	TZM	
	9	13.9	1.1	410	1.26	20.6	11.7	TZM	
	10	13.4	0.9	530	1.25	20.0	11.7	TZM	
				总	56.0	82.1			

防止管子椭圆和弯曲的方法：在制坯、旋压、表面精整等工序中，尽量保证管材壁厚均匀。末道旋压不收内孔，变形量要小。管坯的外壁必须精整干净，防止旋压时受力情况差异大，使管材呈椭圆形。在末道旋压前，进行消除应力退

火处理，旋压后不再热处理。直接出成品。

对壁厚均匀性要求高的薄壁钨管，成品采用磨削加工，磨削在M131磨床上进行。

5.2 钼及其合金管材的生产

钼及钼合金管材的主要生产工艺有钼管挤压-温轧-拉伸法和钼管旋压加工。

5.2.1 钼管挤压-温轧-拉伸法

1）管坯制备　由两次电子束熔炼或用一次电子束熔炼，第二次真空电弧熔炼。熔炼主要参数见表8.4-38和表8.4-39。

表8.4-38　200 kV电子束炉熔炼工艺参数

结晶皿直径/mm	电能/kWh·kg⁻¹	熔化功率/kW	熔化速度/kg·min⁻¹	真空度/MPa	
				电子枪	炉体
一次 φ60	8	110	0.225	13.332	133.32
二次 φ90	8	160	0.333	13.332	133.32
一次 φ86	8	160	0.333	13.332	133.32
二次 φ136	8	200	0.417	13.332	133.32

表8.4-39　真空电弧炉熔炼工艺参数

结晶皿直径/mm	自耗电极	工作电流/A	工作电压/V	稳弧电流/A	真空度/MPa	漏气率/μL·min⁻¹
φ165	φ86 mm一次电子束炉熔炼电极	5 500～6 000	35～40	10	(1～5)×133.32	20
φ215	16×16 mm烧结条以4×5排轧成电极	6 500～7 000	45～50	10	(1～5)×133.32	20

熔炼制取的坯锭子经加热、锻造、车皮后钻孔或膛孔成管坯。

2）挤压　挤压具有三向压应力状态，有利于钼及钼合金的变形，由于钼热导率高，挤压时，要求坯锭加热温度高，挤压速度快，管坯加热条件如表8.4-40。

钼及钼合金挤压时，润滑剂一般用玻璃润滑剂。以粉状、纤维状及其编织物形式供应。用配制的玻璃粉制成玻璃垫、饼使用。挤压时，玻璃被热坯锭加热后成熔体薄膜，将工具与金属分开，起到降低摩擦因数，防止坯锭温降及防止工具受热冲击作用。

表8.4-40　钼及钼合金挤压坯锭加热条件

合　金	挤压机吨位/t	挤压筒直径/mm	加热温度/℃	保温时间/min	加热设备	挤压比
	600	65～85	1 350～1 450	中频炉或高频感应炉	H_2保护中频加热炉	4.7～8.0
	600	100	1 400～1 500	3～5 min	或高频感应炉	3.5～6.0
Mo	600	120	1 480～1 550	H_2保护钼丝炉 60～90 min		3.1～4.5
	800	100	1 200～1 600	4～5 min	中频炉	—
	1 500	85～125	1 400～1 600	60～90 min	H_2保护钼丝炉	—
	600	65，85，100	1 380～1 450	3～5	中频、高频	3.0～6.0
Mo-0.5Ti	1 200	125	1 450～1 600	或60～90	或氢气保护钼丝炉	3.0～6.0
	3 500	200	1 500～1 550	3～5	中频、高频	
Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C	600	65，85，100	1 550～1 600	或60～90	或氢气保护钼丝炉	30～60

3）钼及钼合金温轧　钼及钼合金挤压管坯，经清洗处理并在1 000℃温度下退火（真空炉或氢气保护炉）后，管坯用多辊温轧机制取管材中间制品及成品。轧制过程中，必须在再结晶温度以下，连续对管坯进行加热。

多辊温轧机是在多辊冷轧管机（WD_{15}，WD_{30}，WD_{60}等）的基础上，在机头增加了加热装置和冷却系统。采用氢气与压缩空气混合燃料的加热器，加热器随轧辊保持架作往返运动，使管材得到连续加热。加热温度的变化是通过调节氢气与压缩空气的压力和流量来控制，最高温度可达1 100℃。

在轧制小口径厚壁钼管时，内径小，芯棒细长，管壁厚，加热时间过长，芯杆失去稳定性而变形弯曲，因而对厚壁管头几道轧制时，管坯应在炉内预先加热到所需温度，装入轧机后立即轧制，加热器起保温作用。轧制前，管坯内、外表面均匀涂一层胶体石墨乳，烘干待用。温轧钼及钼合金管材实例如表8.4-41。

4）钼管拉伸　温轧的钼管在拉伸机上空拉减径至成品

表8.4-41　温轧钼及钼合金管材实例

合金牌号	道次	轧制后尺寸/mm			延伸系数	变形率/%	加热温度/℃	工作机架行程数/次 min⁻¹	送进量/mm	工具尺寸/mm	
		外径	内径	壁厚						轧辊	芯头
Mo	0	26.20	17.60	4.30							
	1	24.50	17.00	3.75	1.21	17.2	880	60	2	φ24	φ17.00
	2	22.07	16.80	2.63	1.52	33.6	900	65	2	φ22	φ16.68
	3	20.15	16.30	1.92	1.47	32.0	850	70	3	φ20	φ16.22
						退火	$\varepsilon_{总}=62.5\%$				
	4	18.22	16.00	1.11	1.85	46.1	850	60	2	φ18	φ15.88
	5	17.00	15.60	0.70	1.62	38.4	650	70	3	φ17	φ15.49
						退火	$\varepsilon_{总}=67.0\%$				
	6	16.13	15.05	0.54	1.32	24.5	550	65	2	φ16	φ15.01
Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C	0	26.20	18.60	3.80							
	1	24.70	17.70	3.50	1.13	11.5	1 000	55	2	φ25	φ17.60
	2	22.50	16.72	2.89	1.30	23.0	930	55	2	φ22	φ16.68
	3	20.08	15.40	2.34	1.33	25.0	950	65	3	φ20	φ15.08
						退火	$\varepsilon_{总}=51\%$				
	4	18.04	14.40		1.38	27.5	900	55	2	φ18	φ14.28
	5	16.25	12.72		1.15	13.4	700	55	2	φ16	φ12.62
	6	14.24	11.44		1.27	21.5	650	60	2	φ16	φ11.12
						退火	$\varepsilon_{总}=52\%$				

注：送进量系指轧制时每次送进的数量。

管材，拉伸时，也必须在加热状态下进行。管坯预先在炉内加热，并在入模口处用煤气或氢气加热枪继续加热，保持拉伸过程在一定的温度下（约700~800℃）进行，拉拔时，宜用胶体石墨乳预先涂在管材表面，在200~300℃温度下烘干作润滑剂用。

钼管在拉拔前以及多道次拉拔过程中，均需进行消除应力退火（350~1 000℃，保温30 min）。钼管拉拔道次延伸系数为1.10~1.17，两次退火间延伸系数为1.4~1.67。钼管拉拔工艺如表8.4-42。

表8.4-42　ϕ14.5×0.35 mm拉拔工艺

道　次	外径/mm	壁厚/mm	变形率/%	加热温度/℃
0	24	0.33		170
1	20	0.33	17	750
2	17	0.34	15	750
3	15	0.34	11.5	750
4	14.5	0.35	3.5	750

目前，国内已由电子束熔炼锭（二次）经挤压、温轧、空拉减径拉拔制得ϕ1.0 mm×0.255 mm~ϕ3.4 mm×0.2 mm×800 mm的毛细管。

5.2.2　钼及其合金管的旋压加工

旋压工艺是近几年发展较快的无切屑或少切屑的一种横向轧制变形工艺，L/D（长与直径之比）较大的长筒形钼零件或管材，特别是薄壁管材是冲压方法和挤压－拉伸方法难以实现的。

（1）旋压方法特点及其分类

旋压件的变形是在高速旋转的凹模（由对称分布的滚珠和辊轮组成）与轴向移动的凸模（芯杆）构成的间隙中进行。旋压件被凸模带动，穿过旋转的凹模。按目前习惯称呼，把旋压分为正旋压与反旋压。

1）正旋压　形变金属流动的方向与凹模运动方向一致，仅坯件被加工部分受到拉应力，管长受芯杆长度的限制，主要用于带底的薄壁零件或异型件的生产。管坯可由拉延制得，由拉延－正旋压组合，可制得较长的薄壁筒件，也可由板片旋压成锥形再逐步过渡到筒形件。

2）反旋压　坯件未变形部分受到压缩应力，变形金属流动的方向与旋转凹模运动的方向相反，旋压管长不受芯棒长度的限制，常用于钼及其合金的厚、薄壁管材生产。

旋转凹模是由无数钢球或由3个旋压轮相对芯轴轴线对称配置构成。绕芯轴高速旋转的各种形状的旋压轮使金属变形达到较大减壁量。滚珠旋压，变形量较小，但产品表面粗糙度低。

此外，按坯件的形状还可分为锥形件旋压和管形件旋压两种。锥形件旋压较多用于由板片制取大型薄壁管材，多采用正旋法。管型件的旋压则是用粉末冶金法或拉延法制取的厚壁管坯，加工成薄壁管材，多采用反旋压。

（2）旋压工艺

1）由板片旋压管材　旋压钼板时，加热温度约700~950℃。由钼板经三道次旋压成钼管的工艺实例见表8.4-43。

表8.4-43　钼管旋压成型的主要工艺参数

产品规格/mm	板片规格/mm	锥角 α_s/(°)	坯锭加热温度/℃	道次减壁量/mm	道次变形率/%	旋转速度/r·min^{-1}	进给量/mm·min^{-1}
$\phi_{外}80^{-0.2}\times\phi_{内}78\times334^{\pm0.2}$	$\phi180\times9^{\pm0.1}\times\phi_{孔}30$	45	900~950	5.2~5.5	55~60	250	80
		20	750~800	1.8~2.2	45~50	300	60
		0（直筒）	500~650	0.1~0.5	1~3	300~350	50
$\phi_{外}216\times\phi_{内}214.6^{+0.2}\times363^{\pm0.3}$	$\phi350\times9^{\pm0.1}\times\phi_{孔}30$	45	900~950	5.2~5.5	55~60	250	80
		20	750~800	1.8~2.2	45~50	300	60
		0（直筒）	500~650	0.3~0.8	1~5	300~350	50

2）由管坯旋压管材　管坯由等静压粉末成形、烧结制得，较之由挤压棒料进行镗孔制管坯方法效率高、成本低。带底的管坯由拉延制取。管形件的旋压可由滚珠或旋压轮用反旋压方法进行，可获尺寸精度高的制品。球形阴模旋压时不同材料的允许变形率ε_t见表8.4-44。

表8.4-44　球形阴模旋压时不同材料的允许变形率 ε_t

材料的牌号与状态		管坯厚 t_0/mm	$\frac{t_0}{R_0}$	原始坯料力学性能			道次变形率 ε_t/%	
				σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ_{10}/%	35%~45%	15%~20%
纯钼在真空下经850℃退火	20 min	0.3	0.06	800	745	9.2	65~70	50
	30 min	0.5	0.1	780	730	12	45	45
	40 min	0.75	0.15	760	700	25	35	20
Mo－0.5Ti经1 070℃真空退火1.5 h		0.3	0.06	820	280	8	55	40

注：R_0为管坯外半径，mm；t_0为管坯壁厚，mm。

（3）管坯旋压工艺实践

由滚珠旋压ϕ9.8 mm×0.4 mm钼管工艺见表8.4-45。用旋压轮旋压ϕ35.6 mm×0.5 mm钼管工艺见表8.4-46。

表8.4-45　ϕ9.8 mm×0.4 mm钼管旋压工艺

道次	旋压后尺寸/mm			变形量/%	工模具尺寸/mm		
	外径	内径	壁厚		芯棒直径	滚珠直径	模子内径
0	13.99~13.82	10.60	1.67	—	—	—	—
1	12.62	9.70	1.46	7.40	9.27	19.05	50.75
2	12.26	9.60	1.33	9.80	9.27	19.05	50.45
3	11.98	9.45	1.26	8.90	9.27	15.85	43.70
4	11.74	9.35	1.18	6.90	9.27	12.70	37.10

续表8.4-45

道次	旋压后尺寸/mm			变形量/%	工模具尺寸/mm		
	外径	内径	壁厚		芯棒直径	滚珠直径	模子内径
5	11.27	9.40	0.94	23.00	9.27	15.85	43.00
6	10.98	9.30	0.74	22.00	9.25	20.65	52.00
7	10.64	9.30	0.67	12.10	9.15	10.30	31.30
8	10.26	9.10	0.53	13.00	9.02	12.70	35.67
9	10.06	9.10	0.48	12.50	8.98	12.70	35.50
10	9.82	9.00	0.41	10.00	8.86	12.70	35.25

表 8.4-46　ϕ35.6 mm×0.5 mm 钼管旋压工艺

道次	旋压后尺寸/mm		壁厚变薄率/%	旋压温度/℃	工　具
	外径	壁厚			
0	51.50	8.30	—	820	芯棒材料为 3Cr2W8V，芯棒直径为 ϕ34.34 mm
1	48.40	6.87	15.0		
2	46.20	5.80	15.5	800	
3	44.30	4.85	27.8		
4	43.50	4.45	5.0		
5	42.40	3.80	14.0		
6	41.75	3.51	6.0		
7	40.20	3.30	7.5	750	
8	38.75	2.08	36		
9	37.50	1.45	30		
10	37.25	1.35	7		

6　钨、钼及其合金深加工产品的性能

6.1　中国钨、钼及其合金深加工产品的性能

6.1.1　钨及钨合金

（1）钨杆（GB/T 4187—1984）（表 8.4-47～表 8.4-51）

表 8.4-47　钨杆的直径范围

种	类	最小直径/mm	最大直径/mm
黑钨杆	锻　制	2.8	11.0
	矫　直	0.8	3.0
	磨光钨杆	0.8	10.0

表 8.4-48　钨杆最短长度应符合的规定

直　径/mm	最短长度/mm
0.8≤d<1.0	1 000
1.0≤d<3.0	800
3.0≤d<5.0	600
5.0≤d<6.5	300
6.5≤d<11.0	200

注：1. 每个提交批磨光钨杆的总根数中允许有 15%不短于最短长度的 1/2

2. 每个提交批矫直钨杆的总根数中允许有 10%不短于最短长度的 1/2。

表 8.4-49　钨杆直径偏差

直　径 d/mm	直　径　偏　差	
	黑钨杆/%	磨光钨杆/mm
0.8≤d≤3.0	±2	±0.03
3.0<d≤6.5		±0.05
6.5<d≤11.0		±0.08

注：作为阴极用的黑钨杆直径偏差不大于±1.5%

表 8.4-50　钨杆的化学成分

钨杆牌号	钨含量/%≥	其他元素总和/%≤	每种元素含量/%≤
WAl_1，WAl_2，WAl_3，WAl_4	99.92	0.08	0.01
W-1	99.95	0.05	0.01
W-2	99.92	0.08	0.01

表 8.4-51　磨光钨杆的表面质量要求

	表面状态	表面颜色
锻制钨杆	无裂纹、分层、毛刺、许可有轻微的锻锤痕迹	允许有氧化膜
矫直钨杆	无裂纹、毛刺和明显的波纹、螺纹、凹坑，允许有不影响使用的轻微刻痕、沟槽	呈黑色到深灰色
磨光钨杆	不允许有裂纹、纵向纹路及粗糙痕迹	应呈金属光泽，不允许有显著的氧化色

（2）钨丝（GB/T 4181—1997）（表 8.4-52～表 8.4-58）

表 8.4-52　钨丝牌号命名

牌　号	类　型
WAl_1	T、L、W
WAl_2	T、W、L
W-1、W-2	—

注："T" 类型钨丝采用"推拉"法或低倍芯线绕螺旋检验其绕丝性能；"L" 类型钨丝采用绕螺旋检测其绕丝性能；"W" 类型钨丝采用弯折实验检测其脆性。牌号前加（B）表示白钨丝。

表 8.4-53　钨丝最小直径与最大直径

牌　号	WAl_1、WAl_2		W-1、W-2
	黑　丝	白　丝	
最小直径/μm	12	5	400
最大直径/μm	1 800	350	1 800

表 8.4-54　每根钨丝最短长度应合乎的条件

直径 d/μm	200 mm 丝段质量/mg	最短长度/m
5≤d≤12	>0.075～0.44	350
12<d≤60	>0.44～10.91	700
60<d≤100	>10.91～30.30	400
100<d≤150	>30.30～68.18	250
150<d≤200	>68.18～121.20	150
200<d≤350	>121.20～371.91	100
350<d≤700	—	相当于 150 g 的长度
700<d≤1 800	—	相当于 200 g 的长度

表 8.4-55　钨丝的化学成分

牌　号	钨含量/%≥	杂质元素总和/%≤	每种杂质元素含量/%≤
WAl_1、WAl_2	99.95	0.05	0.01
W-1	99.95	0.05	0.01
W-2	99.92	0.08	0.01

表 8.4-56　钨丝曲环直径

直　径 d/μm	曲环直径/mm
5≤d≤12	≥5
12<d≤18	≥3
18<d≤30	≥5
30<d≤60	≥10
d>60	≥15

表 8.4-57 钨丝高温性能

牌 号	WAl₁	WAl₂
下垂值 Δh/mm	≤4.0	≤8.0
蠕变残余伸长/mm	≤2	≤4

表 8.4-58 钨丝线轴及线规格

直径 d/μm	线轴或线卷规格/mm		
	线轴尺寸		线卷直径
	内 径	宽	
5≤d≤12	20~30	15~20	—
12<d≤30	20~30	20	—
30<d≤100	40	20	—
100<d≤350	25	15	—
350<d≤450	210	26	135
450<d≤750	—	—	210
750<d≤1 250	—	—	350
1 250<d≤1 800	—	—	600

（3）钨板（GB/T 3875—1983）（表 8.4-59~表 8.4-63）

表 8.4-59 钨板的产品牌号、状态和规格

牌 号	状 态	规格/mm		
		厚 度	宽 度	长 度
W-1	硬状态（Y）	0.10~0.20	30~150	50~400
	消除应力状态（m）	>0.20~0.40	50~200	50~400
	热轧状态（R）	>0.40~4.0	50~200	50~400
	消除应力状态（m）	>4.0~6.0	50~150	50~400

表 8.4-60 钨板的厚度、长度、宽度的偏差 mm

厚 度	厚度允许偏差		宽度	宽度允许偏差	长度	长度允许偏差
	Ⅰ级	Ⅱ级				
0.10~0.20	±0.02	±0.03	30~50	±3	50~400	±3
>0.20~0.30	±0.03	±0.04	50~200	±3	50~400	±3
>0.30~0.40	±0.04	±0.05	50~200	±3	50~400	±3
>0.40~0.60	±0.05	±0.06	50~200	±4	50~400	±4
>0.60~0.80	±0.07	±0.08	50~200	±4	50~400	±4
>0.80~1.0	±0.08	±0.10	50~200	±4	50~400	±4
>1.0~2.0	±0.12	±0.20	50~200	±5	50~400	±5
>2.0~3.0	±0.20	±0.30	50~200	±5	50~400	±5
>3.0~4.0	±0.30	±0.40	50~200	±5	50~400	±5
>4.0~6.0	±0.40	±0.50	50~150	±5	50~400	±5

表 8.4-61 钨板平面度

板材厚度/mm	平面度≤
≤2.0	8%
>2.0	5%

表 8.4-62 钨板的化学成分

牌号	W	杂质含量/%≤									
		Al	Ca	Fe	Mg	Mo	Ni	Si	C	N	O
W-1	余量	0.002	0.005	0.005	0.003	0.010	0.003	0.005	0.008	0.003	0.005

表 8.4-63 钨板密度

板材厚度/mm	密度/g·cm⁻³
≤3.0	≥19.20
>3.0	<19.15

（4）钨铼合金丝（GB/T 4184—2002）（表 8.4-64~表 8.4-72）

表 8.4-64 钨铼合金丝的牌号、用途

牌 号	类型	用 途
WAl-1Re	L	收讯管用灯丝和栅丝、黑白显像管灯丝、耐震灯泡灯丝、气相色谱仪热导丝
	W	超高频电子管灯丝
	T	彩色显像管灯丝

表 8.4-65 钨铼丝规格

牌 号	最大直径/μm	最小直径/μm
WAl-1Re	1 800	12

表 8.4-66 钨铼丝化学成分

牌 号	化学成分/%			
	钨	铼	杂质元素总量≤	每一种杂质元素含量≤
WAl-1Re	余量	0.9~1.05	0.05	0.01

表 8.4-67 钨铼丝的绕丝检验

直径 d/μm	200 mm 长丝段质量/mg	芯线倍数	绕丝机转速/r·min⁻¹	绕丝长度/m
12≤d≤15	0.44~0.68	4	5 000	30
15<d≤25	>0.68~1.89	3	5 000	30
25<d≤50	>1.89~7.57	3	5 000	30
50<d≤80	>7.57~19.39	2	3 000	30
80<d≤200	>19.39~121.20	2	1 000	20
200<d≤320	>121.20~310.28	3	1 000	10
320<d≤800	>310.28	3	手工	—

注：机械和手工冷绕时螺距为钨铼丝直径的 1.5 倍；手工绕丝时螺旋长度一般为 150~200 mm。

表 8.4-68 钨铼丝的抗拉强度

直径 d/μm	200 mm 丝段极限抗拉强度下限/N·mg⁻¹	
	高强钨铼丝	中强钨铼丝
12≤d≤18	0.97	0.88
18<d≤26	0.92	0.83
26<d≤36	0.89	0.80
36<d≤40	0.83	0.74
40<d≤45	0.80	0.70
45<d≤55	0.74	0.65
55<d≤112	0.70	0.61
112<d≤140	0.68	0.58
140<d≤200	0.62	0.55

表 8.4-69 钨铼丝的曲环直径

直径 d/μm	曲环直径/mm
12≤d≤18	≥5
18<d≤30	≥7
30<d≤60	≥10
>60	≥15

表 8.4-70 钨铼丝的直径的允许偏差

直径 $d/\mu m$	200 mm 长丝段质量/mg	200 mm 长丝段质量偏差/%		直径偏差/%	
		Ⅰ级	Ⅱ级	Ⅰ级	Ⅱ级
12≤d≤17	0.44~0.88	±3	±4	—	—
17<d≤40	>0.88~4.85	±2.5	±3	—	—
40<d≤80	>4.85~19.39	±2.0	±2.5	—	—
80<d≤290	>19.39~254.83	±1.5	±2.0	—	—
290<d≤350	>254.83~371.19	±1	±1	—	—
350<d≤500	>371.19	—	—	±1.5	±2.0
500<d≤1 800	—	—	—	±1.0	±1.5

注：直径小于 250 μm 的钨铼丝，每一轴的允许公差不得超过同级允许公差的 1/2；直径为 250~350 μm 的钨铼丝，每一轴的允许公差不超过Ⅱ级公差的 1/2。

表 8.4-71 钨铼丝的绕丝长度

直径 $d/\mu m$	200 mm 丝段质量/mg	每轴后每卷丝最短长度/m
12≤d≤60	0.44~10.91	300
60<d≤100	>10.91~30.30	200
100<d≤200	>30.30~121.20	100
200<d≤350	>121.20~371.19	50
350<d≤700	>371.19	相当于 50 g 丝重
700<d≤1 800	—	相当于 75 g 丝重

表 8.4-72 钨铼丝线轴线卷规格

直径 $d/\mu m$	线轴或绕丝规格/mm	
	线　轴	线卷直径/mm
12≤d≤15	内径 20 宽 20~25	—
15<d≤100	内径 40 宽 20~25	—
100<d≤350	内径 85 宽 15~20	—
350<d≤450	—	135
450<d≤750	—	210
750<d≤1 250	—	350
1 250<d≤1 800	—	600

6.1.2 钼及钼合金

（1）钼杆（GB/T 4188—1984）（表 8.4-73~表 8.4-76）

表 8.4-73 钼杆的直径范围

种　类		最小直径/mm	最大直径/mm
黑钼杆	锻　制	3.0	16.0
	矫　直	0.8	3.0
磨光钼杆		0.8	12.0

表 8.4-74 钼杆的最短长度

钼杆直径 d/mm	最短长度/mm
0.8≤d<2.5	1 000
2.5≤d<5.0	800
5.0≤d<8.0	500
8.0≤d<16.0	300

表 8.4-75 钼杆的直径允许偏差

直径 d/mm	直径偏差	
	钼杆/%	磨光钼杆/mm
0.8≤d<2.5	±2	±0.03
2.5≤d<5.0		±0.1
5.0≤d<8.0		±0.15
8.0≤d<16.0		±0.2

表 8.4-76 钼杆的表面质量要求

名　称	表面状态	表面颜色
锻制钼杆	无裂纹、分层、毛刺、许可有轻微的锻锤痕迹	允许有氧化膜
矫直钼杆	无裂纹、毛刺和明显的波纹、螺纹、凹坑、允许有不影响使用的轻微的刻痕、沟槽	呈黑色到深灰色
磨光钼杆	不允许有裂纹、纵向纹路、粗糙痕迹	应有金属光泽，不允许有显著的氧化色

（2）钼丝（GB/T 4182—1997）（表 8.4-77~表 8.4-85）

表 8.4-77 钼丝牌号命名及类型

牌　号	类　型
Mo-1	—、δ、Q
Mo-2	—
Mo-3	—、δ、G

注：1. Mo-1 和 Mo-2 均为纯钼牌号，Mo-2 在生产过程中钼粉较 Mo-1 稍粗，Mo-3 为添加元素牌号。
2. "δ" 为伸长率型；"Q" 为切割线类型；"G" 为有高温要求的类型；"—" 为其他钼丝。

表 8.4-78 各种钼丝的最小直径、最大直径

牌　号	Mo-1，Mo-3	Mo-2
最小直径/μm	20	500
最大直径/μm	2 500	2 500

表 8.4-79 各种钼丝规格、直径及允许偏差

直径 $d/\mu m$	200 mm 长丝段质量/mg	200 mm 长丝段质量偏差/%		直径偏差/%	
		Ⅰ级	Ⅱ级	Ⅰ级	Ⅱ级
20≤d≤30	0.65~1.47	±2.5	±3	—	—
30<d≤40	>147~2.61	±2.0	±3	—	—
40<d≤100	>2.61~16.33	±1.5	±3	—	—
100<d≤400	>16.33~256.2	±1.5	±3	—	—
400<d≤600	—	—	—	±1.5	±2.5
600<d≤2 500	—	—	—	±1.0	±2.0

注：用于双螺旋及特殊芯线的钼丝，其同一根丝的偏差应为同级公差的 1/2。

表 8.4-80 每根钼丝的长度规格

直径 d/mm	最短长度/m	每根钼丝的最小净质量/g
20≤d≤100	300	—
100<d≤400	100	—
400<d≤2 500	—	100

表 8.4-81 钼丝的化学成分

牌 号	钼含量 /% ≥	杂质元素总和 /% ≤	每种杂质元素含量 /% ≤	添加元素余量 /%
Mo-1	99.93	0.07	0.01	—
Mo-2	99.90	0.10	0.01	—
Mo-3	99.73	0.07	0.01	0.01~0.20
Mo-3G	99.33			0.20~0.60

表 8.4-82 用于栅极及切割线的钼丝其抗拉强度

直径 d/μm	200 mm 丝段的极限抗拉强度下限	
	MPa	N/mg
20≤d≤70	3 389	0.882 6
70<d≤130	3 013	0.784 5
130<d≤200	2 824	0.735 5
200<d≤300	2 561	0.666 8
300<d≤400	2 372	0.617 8
400<d≤700	1 040	0.278 0

表 8.4-83 牌号为 Mo-1δ 及 Mo-2δ 的钼丝退火后的伸长率

直 径 d/μm	伸长率最小值/%
30≤d≤39	11.0
39<d≤49	13.0
49<d≤60	14.0
60<d≤80	15.0
80<d≤100	16.0
100<d≤200	17.0
200<d≤300	17.5
300<d≤700	18.0

表 8.4-84 钼丝的线轴及复绕

直径 d/μm	线轴或线卷/mm	
	线 轴	线卷最小直径
20≤d≤39	内径 ϕ40，排线宽 20~50	—
39<d≤400	内径 ϕ85 或 ϕ100。排线宽 15~25	—
400<d≤500	—	135
500<d≤800	—	210
800<d≤1 500	—	350
1 500<d≤2 500	—	600

注：钼丝直径大于 39~250 μm 允许用外径 60 mm，宽 20 mm 的线轴。

表 8.4-85 测量钼丝抗拉强度及延伸率时采用的退火温度和速度

直径 d/mm	退火温度/℃	退火速度/m·min⁻¹
30≤d≤80	1 400~1 600	15~20
80<d≤200	1 200~1 500	10~20
200<d≤300	1 100~1 300	10
300<d≤700	850~1 100	采用氢气退火炉

(3) 钼及钼合金板 (GB/T 3876—1983) (表 8.4-86~表 8.4-91)

表 8.4-86 钼及钼合金板的牌号、状态规格

牌号	生产方法	供应状态	规格/mm		
			厚 度	宽 度	长 度
Mo-1	粉末冶金	硬状态(Y)	0.10~0.70	50~200	100~1 000
		消除应力状态(m)	0.10~0.70	50~200	100~700
		热轧状态(R)	>0.70~5.0	50~200	100~500
Jmo-1		硬状态(Y) 消除应力状态(m)	0.10~0.70	50~200	50~200
Mo-2		硬状态(Y)	0.40~0.70	50~200	100~1 000
		消除应力状态(m)	0.40~0.70	50~200	100~500
		热轧状态(R)	>0.70~5.0	50~200	100~500
Mo-1	真空电弧熔炼	硬状态(Y)	0.10~0.20	10~200	100~1 200
Mo-2		消除应力状态(m)	>0.20~1.5	100~420	100~1 200
MoTi0.5		热轧状态(R)	>1.5~5.0	100~400	100~1 200

表 8.4-87 钼板的厚度,宽度、长度及允许偏差 mm

厚 度	厚度允许偏差		宽 度	宽度允许偏差	长 度	长度允许偏差
	Ⅰ级	Ⅱ级				
0.10~0.15	±0.01	±0.02	50~200	±2	100~1 200	±5
>0.15~0.30	±0.02	±0.03	50~200	±2	100~1 200	±5
>0.30~0.50	±0.03	±0.04	50~200	±2	100~1 200	±5
>0.50~0.70	±0.04	±0.05	50~400	±3	100~1 200	±5
>0.70~1.0	±0.05	±0.08	50~400	±3	100~1 200	±5
>1.0~2.0	±0.06	±0.10	50~400	±5	100~1 200	±5
>2.0~3.0	±0.08	±0.15	50~400	±5	100~1 200	±5
>3.0~4.0	±0.10	±0.20	50~400	±5	100~1 200	±5
>4.0~5.0	±0.12	±0.30	50~400	±5	100~1 200	±5

表 8.4-88 钼板的化学成分

牌 号	主要成分/%			杂质含量/%≤								
	Mo	Ti	C	Al	Ca	Fe	Mg	Ni	Si	C	N	O
Mo-1 JMo-2	余量	—	—	0.002	0.002	0.010	0.002	0.005	0.01	0.01	0.003	0.008
Mo-2	余量	—	—	0.005	0.004	0.015	0.005	0.005	0.01	0.02	0.003	0.020
MoTi0.5	余量	0.4~0.6	0.01~0.04	0.002	—	0.010	0.002	—	0.01	—	0.001	0.003

表 8.4-89 钼板的室温力学性能

牌号	状态	厚度/mm	室温力学性能≥			
			σ_b/MPa		δ/%	
			纵向	横向	纵向	横向
JMo-1	m	0.10~0.70	700	70	5	5
MoTi0.5	Y	0.10~1.5	900	95	4	3
	m	0.10~1.5	750	80	10	6

表 8.4-90 钼板的工艺性能

牌号	状态	厚度/mm	芯轴半径/mm	弯角 α/(°)
Mo-1,JMo-1	m	0.10~0.70	1 t	≥90
	R	>0.70~5.0	2 t	≥90

表 8.4-91 JMo1 和 MoTi0.5 牌号消除应力状态(m)的厚度不大于 0.7 mm 的杯突值

厚度	杯突值/mm≥	
	JMo-1	MoTi0.5
0.10~0.15	3.5	4.0
>0.15~0.20	4.0	4.0
>0.20~0.30	4.5	4.5
>0.30~0.40	4.8	5.0
>0.40~0.50	5.1	5.5
>0. 50~0.60	5.2	6.0
>0. 60~0.70	5.5	6.5

(4) 钼箔(GB/T 3877—1983)(表 8.4-92~表 8.4-94)

表 8.4-92 钼箔的牌号、状态、规格

牌号	供应状态	规格/mm		
		厚度	宽度	长度
Mo-1	硬冷态(Y)	0.01~0.09	50~200	≥200

表 8.4-93 钼箔的厚度、宽度、长度的尺寸及允许偏差 mm

厚度	厚度允许偏差		宽度	宽度允许偏差	最短长度
	Ⅰ级	Ⅱ级			
0.01	±0.002	±0.003	50~120	±2	200
>0.01~0.02	±0.002	±0.004	50~120	±2	200
>0.02~0.03	±0.003	±0.005	50~120	±2	200
>0.03~0.04	±0.002 4	±0.006	50~120	±2	200
>0.04~0.06	±0.005	±0.007	50~200	±3	200
>0.06~0.09	±0.006	±0.008	50~200	±3	200

表 8.4-94 钼箔的化学成分

牌号	Mo	杂质含量/%≤								
		Al	Ca	Fe	Mg	Ni	Si	C	N	O
Mo-1	余量	0.002	0.002	0.010	0.002	0.005	0.01	0.01	0.003	0.008

(5) 钼圆片(GB/T 14592—1993)(表 8.4-95~表 8.4-99)

表 8.4-95 钼圆片的型号、规格

牌号	品种代号	表面状态	规格/mm	
			直径	厚度
Mo-1	M	毛坯	4~80	0.6~6.0
	P	喷砂车边	4~80	0.6~6.0
Mo-2	C	粗磨车边	10~80	0.8~6.0
	J	精磨车边	10~80	0.8~6.0

表 8.4-96 钼圆片的化学成分

牌号	Mo /%	杂质含量/%≤								
		Al	Ca	Fe	Mg	Ni	Si	C	N	O
Mo-1	余量	0.002	0.002	0.010	0.002	0.005	0.01	0.0	0.003	0.008
Mo-2	余量	0.005	0.004	0.015	0.005	0.005	0.01	0.02	0.003	0.020

表 8.4-97 钼圆片的直径允许偏差 mm

直径范围	直径允许偏差	
	毛坯	车边
4~20	±0.10	-0.10
>20~30	±0.12	-0.10
>30~50	±0.14	-0.10
>50~80	±0.16	-0.10

表 8.4-98 钼圆片的厚度允许偏差 mm

直径范围	厚度允许偏差		
	毛坯,喷砂	粗磨	精磨
0.6~2.0	±0.12	±0.10	±0.08
>2.0~3.0	±0.15	±0.10	±0.08
>3.0~4.0	±0.17	±0.12	±0.10
>4.0~6.0	±0.20	±0.14	±0.10

表 8.4-99 磨光钼圆片的平直度、平行度、表面粗糙度及表面缺陷

品种	平直度/mm	平行度/mm	端面粗糙度 R_a/μm	周边粗糙度 R_a/μm	表面缺陷		
	≤				尺寸/mm	间距/mm	数量/个
粗磨	0.025	0.030	6.3	6.3	φ0.4×0.1	≥0.30	≤5
精磨	0.015	0.020	1.6	6.3			

(6) 钼钨合金杆(GB/T 4186—2002)(表 8.4-100~表 8.4-102)

表 8.4-100 钼钨合金杆的化学成分和规格

牌号	密度/$g\cdot cm^{-3}$	合金含量%			规格/mm
		Mo	W	杂质总含量≤	
MoW_{50}	12.0~12.6	50±1	余量	0.1	(10~12)×(10~12)×(300~400)
MoW_{20}	10.5~11.0	80±1	余量		

表 8.4-101 钼钨合金杆的最小、最大直径和表观质量

名称	最小直径/mm	最大直径/mm	表面	颜色
锻制品	3.00	11.00	无裂纹、毛刺、许可有轻微的锻锤痕迹	允许有氧化膜
矫直品	0.80	小于3.00	无裂纹、毛刺和明显的螺纹	黑色或者深灰色,允许有轻微氧化

表 8.4-102 钼钨合金杆直径允许的偏差和最短长度 mm

合金杆直径 d	直径偏差/%	最短长度
0.8≤d≤1.0	±2	1 000
1.0<d≤2.5		900
2.5<d≤5.0	±2	600
5.0<d≤11.0		300

(7) 钨、钼合金丝 (GB/T 4183—2002) (表 8.4-103 ~ 表 8.4-108)

表 8.4-103　钨、钼合金丝化学成分和规格

牌号	化学成分/%			规格/μm	
	Mo	W	杂质总含量≤	最小直径	最大直径
MoW_{50}	50±1	余量	0.1	30	800
MoW_{20}	80±1	余量			

表 8.4-104　钨、钼合金丝的直径及允许偏差

合金丝直径 /μm	200 mm 丝段质量偏差/%		直径偏差/%	
	Ⅰ级	Ⅱ级	Ⅰ级	Ⅱ级
30≤d≤40	±2.5	±3.0	—	—
40<d≤80	±2.0	±2.5	—	—
80<d≤290	±1.5	±2.5	—	—
290<d≤350	±1.0	±2.5	—	—
350<d≤500	—	—	±1.0	±1.5
500<d≤800	—	—		

表 8.4-105　钨、钼合金丝绕曲的最短长度

合金丝直径 d/μm	合金丝最短长度/m
30≤d≤60	150~165
60<d≤200	80~88
200<d≤300	40~44
300<d≤500	25~28
500<d≤800	10~11

表 8.4-106　钨、钼合金丝的抗拉强度规定

直径 d/μm	200 mm 丝段的抗拉强度/N·mg⁻¹	
	MoW_{50}	MoW_{20}
50≤d≤60	1.05	1.05
60<d≤100	0.95	0.95
100<d≤180	0.90	0.85
180<d≤280	0.80	0.75

表 8.4-107　用于制造螺旋丝的合金丝的绕线性能

合金丝规格 /mm	芯线倍数	绕丝机转速 /r·min⁻¹	绕丝长度 /m
≤300	3	1 000	10
>300	3	手工	1

表 8.4-108　直径≤350 μm 的合金丝的线轴线卷规格

直径 d/μm	线轴和线卷规格/mm	
	线　轴	线卷直径
30≤d≤100	内径 40，宽 20~25	—
100<d≤350	内径 85，宽 15~20	—
350<d≤500	—	135
500<d≤750	—	210
750<d≤800	—	350

6.2　美国钨、钼及其合金深加工产品的性能

6.2.1　板、带和箔材

钼及钼合金板、薄板、带和箔材的力学性能见表 8.4-109。

表 8.4-109　钼及钼合金板、薄板、带和箔材力学性能

牌号	状　态	厚度/mm	抗拉强度[1] /MPa ≥	屈服强度 /MPa ≥	伸长率(标距 50 mm) /% ≥	标准号
360 361 365	消除应力	≤0.025	795	655	1	ASTM B386-85
		>0.025~0.05	795	655	2	
		>0.05~0.075	795	655	3	
		>0.075~0.13	795	655	4	
		0.13~0.25	760	620	5	
		>0.25~0.5	760	620	6	
		>0.5~1.5	725	585	10	
		>1.5~2.5	690	550	14	
		>2.5~4.75	690	550	18	
		4.75~12.7	690	550	10	
		>12.7~25.4	655	550	2[2]	
		>25.4~38	655	550	1[2]	
363 364	消除应力	0.25~0.635	830	690	6	
		>0.635~1.5	830	690	7	
		>1.5~2.5	830	690	9	
		>2.5~4.75	830	690	10	
		4.75~12.7	830	690	10	
		>12.7~25.4	760	655	10	
		>25.4~38	690	585	8	
360	完全再结晶	4.75~38	380	170	20	
363 364	完全再结晶	4.75~38	515	310	10	

① 18~29℃之间的纵向和横向试验；
② 由于横向轧制所限，横向伸长率为变量。

6.2.2　棒材、线材和锻件

1) 电子管栅极边线用钼及钼合金丝　电子管栅极边线用钼及钼合金丝力学性能见表 8.4-110。

2) 电子管栅极用钨丝　电子管栅极用钨丝力学性能见表 8.4-111。

3) 电子器件和灯泡用钨丝　电子器件和灯泡用钨丝力学性能见表 8.4-112。

6.3　日本钨、钼及其合金深加工产品的性能

6.3.1　钨丝

钨丝的力学性能见表 8.4-113。

6.3.2　钨、钼合金丝

钨、钼合金丝的力学性能见表 8.4-114。

6.3.3　钼丝

钼丝的力学性能见表 8.4-1115。

表 8.4-110　电子管栅极边线用钼及钼合金丝力学性能

材料名称	级别	丝料直径/mm	屈服强度 靠近中心应力/MPa		屈服强度 载荷/10^{-2}N		工作载荷/10^{-2}N ≥		伸长率/% ≥		标准号
钼丝	1	所有尺寸	—		—		—		一等	8～16	ASTMF 290—68(84)
		所有尺寸	—		—		—		二等	14～22	
镍钼铁合金丝	1	0.025	—		—		—		一等	8～18	
		0.038	—		—		—		二等	18～32	
		≥0.051	—		—		—		三等	≥25	
			2 级	3 级	2 级	3 级	2 级	3 级	2 级	3 级	
钼丝	2和3	0.020	827	827	24～34	25～33	1	1	8	8	
		0.025	827	827	35～50	40～50	4	4	8	8	
		0.030	817	817	50～70	55～65	6	6	8	8	
		0.033	817	817	60～80	65～75	8	8	8	8	
		0.034	817	817	65～85	70～80	8	8	8	8	
		0.038	782	782	77～105	82～100	10	10	12	12	
		0.043	782	782	95～135	105～129	15	15	12	12	
		0.051	724	662	127～173	135～165	25	25	12	15	
		0.064	696	662	191～259	202～248	40	40	15	15	
		0.076	662	662	262～354	277～339	65	65	17	17	
		0.084	662	662	317～429	336～410	80	80	17	17	
		0.089	662	662	356～482	377～461	90	90	17	17	
		0.102	662	662	466～630	493～630	115	115	17	17	
		0.114	662	662	589～797	624～762	145	145	17	17	
		0.127	662	662	728～984	770～942	180	180	17	17	
		0.140	662	662	880～1 190	932～1 139	220	220	17	17	
		0.152	662	662	1 047～1 417	1 109～1 355	260	260	17	17	
镍钼铁合金丝	2和3	0.041	634	634	70～95	76～92	40	45	10	15	
		0.051	586	586	102～138	109～133	65	75	10	15	
		0.064	586	586	160～215	167～205	110	125	10	15	
		0.076	552	552	219～297	232～284	165	185	15	20	
		0.084	552	552	272～368	289～353	205	230	15	20	
		0.089	552	552	287～389	305～373	240	270	15	20	
		0.102	552	552	371～603	394～482	320	360	20	20	
		0.127	552	552	606～820	642～784	485	540	20	20	

表 8.4-111　电子管栅极用钨丝力学性能

材料名称	级　别	丝料直径/mm	靠近中心抗拉强度/MPa	抗拉强度(200 mm)/N·mg^{-1}	标准号
钨　丝	Ⅴ	<0.013	矫直	0.60 min	ASTMF 290—68(84)
	Ⅴ	<0.013	不矫直	0.90 min	
	Ⅳ	0.013～0.05	2 650	0.65～0.75	
	Ⅴ	0.013～0.05	3 025	0.75～0.85	

注：钨丝的级别根据抗拉强度划分。

表 8.4-112 电子器件和灯泡用钨丝力学性能

材料名称	丝重(200 mm)/mg	丝料直径(近似值)/mm	抗拉强度(200 mm)/N·mg^{-1}			标准号
			高强度丝(1,2类表面状态)	中强度丝(3类表面状态)	低强度丝(4类表面状态)	
钨丝	≤1.95	≤0.03	0.80~1.10	0.70~0.90	0.55~0.95	ASTMF 288—81
	>1.95~7.91	>0.03~0.05	0.75~1.05	0.70~0.90	0.55~0.90	
	>7.91~17.60	>0.05~0.08	0.70~1.00	0.60~0.90	0.55~0.90	
	>17.60~48.25	>0.08~0.13	0.60~0.95	0.60~0.80	0.50~0.85	
	>48.25~198.00	>0.13~0.25	0.60~0.90	0.60~0.85	0.50~0.85	
	>198.00~760.00	>0.25~0.51	0.50~0.80	0.50~0.80	0.50~0.85	

注：1类表面状态—拉制黑丝；2类表面状态—经化学清洗的丝料；3类表面状态—经化学清洗和消除应力的丝料；4类表面状态—在还原气氛中经清洗和退火的丝料。

表 8.4-113 钨丝的力学性能

材料名称	种 类	规 格		$VWW_{1,2}$的 D、C、E	$VWW_{1,2}$的 H	标准号
		直径/μm	mg	抗拉强度/MPa	抗拉强度/MPa	
钨丝	1类与2类	<25	<1.9	3 000~4 500	1 700~3 600	
		25~<50	1.9~<7.5	2 400~4 000	1 500~3 000	JIS H4461—84
		50~<70	7.5~<14.8	2 300~3 800	1 500~3 000	
		70~<130	14.8~<51.0	2 100~3 600	1 500~3 000	
		130~<180	51.0~<97.7	1 900~3 400	1 500~3 000	
		180~<260	97.7~<204	1 900~3 400	1 500~3 000	

注：1类用于灯丝、热丝、黑丝等，拉伸丝的符号为 VWW_1D，化学清洗丝的符号为 VWW_1C，电解腐蚀丝的符号为 WW_1E，热处理丝的符号为 VWW_1H；2类用于弹簧、吊钩、支架等，拉伸丝的符号为 VWW_2D，化学清洗丝的符号为 VWW_2C，电解腐蚀丝的符号为 WW_2E，热处理丝的符号为 VWW_2H。

表 8.4-114 钨、钼合金丝的力学性能

规 格		VWMWD	VWMWH		标准号
直径/μm	mg	抗拉强度/MPa ≥	抗拉强度/MPa ≥	伸长率/% ≥	
<50	<5.31	1 900	1 100	8	JIS H 4471—84
≥50	≥5.31	1 900	1 100	12	

注：VWMWD 为拉伸丝，VWMWH 为热处理丝。

表 8.4-115 钼丝的力学性能

种 类	规 格		$VMW_{1,2,3}$的 D、C、E		$VMW_{1,2,3}$的 H			标准号
	直径/μm	mg	抗拉强度/MPa ≥	伸长率/% ≥	抗拉强度/MPa ≥	伸长率/% ≥	加工范围/% ≥	
1类	<35	<2.0	1 300	5	800	8	—	JISH 4481—84
	35~<40	2.0~<2.6	1 200	5	800	10	—	
	40~<60	2.6~<5.8	1 200	5	740	10	8	
	60~<100	5.8~<16.0	1 100	5	740	12	10	
	100~<150	16.0~<36.0	1 000	5	700	14	12	
	150~<300	36.0~<144	1 000	5	700	14	—	
2、3类	<80	<10.2	1 100	5	800	—	—	
	80~<300	10.2~<144	1 000	5	700	—	—	

注：1. 需要一定加工范围的栅丝，适用于特殊加工的情况；
2. 各类加工状态及符号见表 8.4-116。

表 8.4-116 各类钼丝加工状态和符号

种 类	加工状态	符 号	种 类	加工状态	符 号
1类	拉伸丝	VMW_1D	2类	电解抛光丝	VMW_2E
	化学清洗丝	VMW_1C		热处理丝	VMW_2H
	电解抛光丝	VMW_1E	3类	拉伸丝	VMW_3D
	热处理丝	VMW_1H		化学清洗丝	VMW_3C
2类	拉伸丝	VMW_2D		电解抛光丝	VMW_3E
	化学清洗丝	VMW_2C		热处理丝	VMW_3H

编写：王德志（中南大学）
赵宝华（金堆城钼业公司）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第5章 钨、钼及其合金的氧化与防护

1 概述

钨、钼及其合金在高温具有较优良的力学性能，作为工作温度在1 050℃以上的高温结构材料方面的应用具有重大的实际意义，防碍钨、钼及其合金在高温下得以广泛应用的原因是氧化问题。

解决钨、钼及其合金高温氧化的主要途径有二，一是从合金本身入手，寻找具有高温抗氧化能力的合金，二是在其表面施加抗氧化防护层。

为了制备自身抗氧化的钨、钼合金，需分别了解与掌握钨、钼的氧化规律。已有的研究表明，钨与钼合金化程度很小，当提高合金抗氧化性能的合金元素加入量稍高时，合金的可加工性已变得很差，或者完全不具有塑性。

高温抗氧化防护的研究，早期工作集中于钼合金，在高温短周期条件下应用的抗氧化防护层取得了进展，在宇航工业中得到实际应用，在钨合金方面的研究也有一些突破。

2 钨、钼及其合金的氧化

2.1 钼及其合金的氧化

2.1.1 纯钼的氧化

钼的高温抗氧化能力特别差，在空气中加热到约300℃就开始氧化，在钼的表面覆盖有一层青绿色氧化膜，加热到600℃时形成深绿色氧化层。在600~700℃氧化物挥发，随着温度升高，钼迅速氧化，形成白色烟雾状MoO_3。

钼的氧化过程非常复杂，原因在于Mo—O系统中有多种氧化物，在不同的氧压和温度下，钼的氧化机理不同。在10.13 MPa的恒定氧压下，钼的氧化与温度的关系分为4个阶段。

1）在475℃以下形成致密的黏附氧化膜，氧化速度取决于金属离子和氧经过氧化膜的扩散速度，这一阶段氧化速度较慢。

2）在475~700℃形成氧化膜同时，发生MoO_3蒸发，氧化速度基本上取决于金属表面吸附、化学反应和解吸过程。在氧分压高时，氧化速度成直线增加，氧化膜完全无保护性；氧压低时，在500℃仍有抛物线氧化规律。氧化膜结构分两层，内层是MoO_2，外层是MoO_3。

3）在700~875℃范围内，内层的MoO_2达到临界厚度以至发生破裂，引起氧化速度的突然加快，超过725℃钼氧化迅速，在钼的表面上基本不生成氧化膜，只见到黄色氧化物(MoO_3)的升华。出现"灾难性氧化"，这是由于挥发性MoO_3和液相氧化钼出现，氧化速度如此之快使氧化反应时放出的热量来不及散掉，自生温度增加超过MoO_3熔点，这种自催化作用导致材料发生毁灭性破坏，生产中往往也利用这种放热反应回收废钼。

4）超过875℃，MoO_3蒸气在钼的表面上构成致密的屏障，阻止氧达到钼的表面。氧化速度由氧透过屏障层的扩散速率来决定；温度升到1 700℃，氧化速度几乎不变，此阶段的氧化速度主要取决于试样表面面积、氧气流的速度。

用试样在1 s内单位表面积上和氧反应的钼原子数说明钼的氧化速度，得到的氧化速度与温度的关系示于图8.5-1，图中的直线*AB*表示受化学过程控制的氧化，从*AB*直线到*C*、*D*、*E*、*F*各点相应为不同表面积的试样受氧扩散控制随氧化过程。

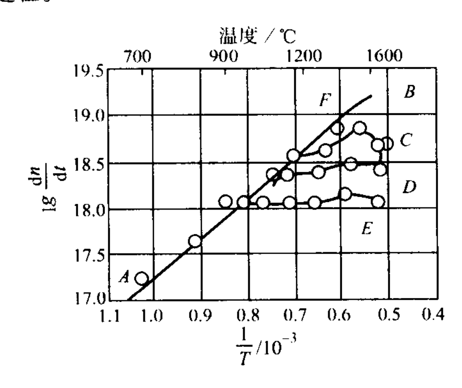


图8.5-1 在10.13 MPa氧压下钼的氧化速度与温度的关系

试样表面积分别为0.304 cm^2 (*C*)；0.604 cm^2 (*D*)；1.215 cm^2 (*E*)；0.12 cm^2 (*F*)

2.1.2 钼合金的氧化

向钼中加入合金元素，以改善其抗氧化性能。发现许多合金元素如钒、铌、钛、铝等，在低合金范围内，对其抗氧化性能并无明显改善，如图8.5-2。钛的加入反而增加氧化速度。只有铝在低合金量范围（0.17%）对抗氧化性能有所提高。钴则较显著改进了抗氧化能力。

向钼中加入9% Cr，15% Ni或25% Cr等，在980℃流动空气中的抗氧化能力比纯钼可提高100倍。向钼中加入30% Ni或20% Co时，在940℃时抗氧化寿命可达100 h之久。上述合金元素提高钼抗氧化能力是由于在氧化过程中形成不挥发的和致密的钼酸盐保护膜如形成$NiMoO_4$等，但他们在冷却时开裂或剥落，适量加入硅、锰等有稳定钼酸盐的作用，但含量高时才起作用，但合金的可加工性能已非常之差。

现有工业生产的钼合金，如Mo-0.5Ti，TZM，TZC以及Nb-TZM（Mo-1.5Nb-0.5Ti-0.3Zr-0.1C）的抗氧化性能与纯钼相差无几，都存在"灾害氧化"现象。

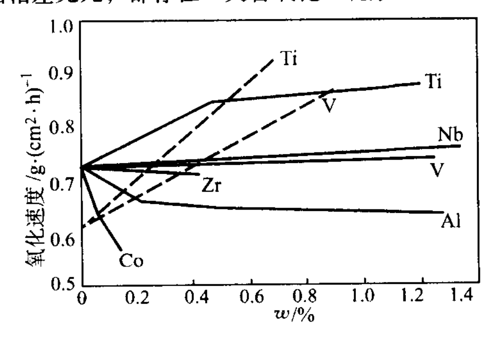


图8.5-2 钼合金在954℃时氧化速度与合金元素含量的关系

2.2 钨及其合金的氧化

在400℃以下，钨按抛物线速率氧化，生成黏附的蓝色氧化层。在高于1 100℃时，则按线性速率氧化。在400~1 100℃之间的中等温度范围内，钨以混合速率氧化，并且随着暴露时间的延长和钨冷加工量的增加而趋向于线性速率。高于500℃时，氧化膜上出现裂纹。在800℃以上时，

WO_2 的蒸发显著。超过 1 100℃，WO_3 的升华速度与其形成速度相当。

在温度为 700～1 300℃和压力 p 为 0.17～2 107 560 Pa（0.001 3～20.8 atm）下进行的氧化作用所引起的钨的损耗速率（mg/（cm^2·h））可由下式计算出：

$$-\frac{d(m/A)}{dt}=(5.89\times10^6)\exp\left(-\frac{12\ 170}{T}p^{1/2}\right)$$

式中，m/A 是试样单位面积上的质量变化，mg/cm^2。而单位时间的氧化深度（cm/h）可由下式计算：

$$-\frac{dx}{dt}=(3.05\times10^2)\exp\left(-\frac{12\ 170}{T}p^{1/2}\right)$$

式中，p 系大气压；T 系绝对温度。在 2 000℃以上时，钨的损耗速率与温度无关，但同氧的压力成正比。钨的损耗速率也取决于与其表面毗邻的气体层流动的速度。图 8.5-3 绘出了钨丝在纯氧气氛中，自然对抗和扩散的条件下的损失速度。

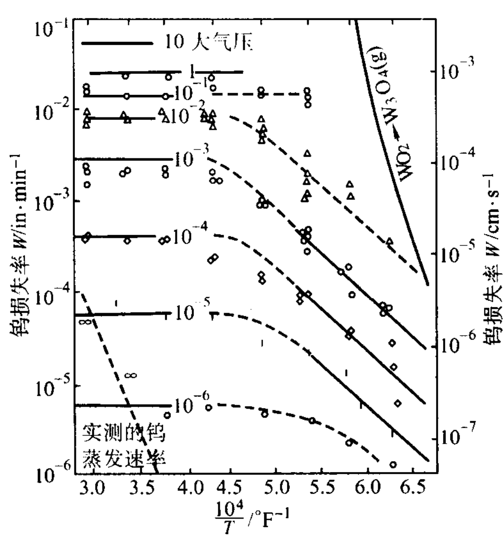


图 8.5-3 在氧气氛中钨的损失速度与热力学温度倒数的阿雷尼厄斯关系图

3 钨、钼及其合金防护层选择的原则

由于钨、钼及其合金的高热强性，使越来越广泛地应用到各种技术领域。然而，在氧化气氛和高温条件下进行工作时，这些金属材料必须要有防护层。对于钨、钼及其合金制品上所形成的防护层尽可能满足以下要求。

1）优良的抗氧化和抗腐蚀性能。防护层在实际使用过程中，表面能形成完整而致密的氧化膜，保护基体免受高温腐蚀。

2）良好的组织稳定性。高温下，防护层的组织结构稳定，使用过程中不易发生相变退化，并且在与基体相连接的界面处不形成有害相。

3）良好的结合力。防护层与基体合金之间有相近的线胀系数，避免防护层在热应力作用下开裂，为保证防护层与基体间有良好的结合力，基体合金必须进行严格的预处理，包括除污、脱油、表面喷丸等。

4）防护层具有低的塑性－脆性转变温度（DBTT）。许多种类的高温腐蚀防护层为金属间化合物或陶瓷，室温下塑性差，但在一定的温度范围内会发生塑性－脆性转变。DBTT 是衡量防护层力学性能的重要指标，防护层免于机械破坏必须满足两个条件：一是防护层应当能承受一定的拉应力；二是防护层应具有一定的韧性来抵抗瞬时的冲击载荷。如果防护层在一定的温度下不发生脆性到塑性的转变，则难免被破坏，即在防护层的脆性温区，防护层很脆，非常小的应变足以使其开裂，并使裂纹贯穿到基体中。而在 DBTT 以上，防护层具有相当的塑性，受力时不易破坏与开裂，并且对基体的力学性能几乎没有影响，但有时防护层对基体的疲劳性能却有显著影响，往往使疲劳强度下降，因此，为使防护层在服役期间不发生开裂，防护层的塑性－脆性转变温度应尽可能低些。

4 钨、钼及其合金的防护

钨、钼及其合金高温氧化防护的研究，以对钼及钼合金防护层的研究为最早。在 20 世纪 40 年代初即已开始，在钼合金防护层组成系统和制备工艺方面，积累了不少经验与取得进展，对研究其他难熔金属抗氧化防护层时都有可借鉴之处。

对于钨、钼及其合金抗氧化防护层组成系统与制备工艺方面，到目前为止，已对多种系统与工艺进行研究。防护层的系统大致可分为：①抗氧化金属与合金系统；②金属间化合物系统；③无机化合物。防护层的制备工艺种类繁多，较为有效常用的有如下几种工艺。

1）电化学方法　如电镀、电泳、熔融盐渗镀以及化学沉积；

2）物理方法　如真空镀膜、热扩散等；

3）物理化学方法　如表面反应热扩散（粉末包装、流床法、料浆喷涂热扩散），离子热扩散法，化学蒸气沉积法，热浸法等；

4）机械加工　如包层；

5）火焰喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂。

难熔金属抗氧化防护层系统制备方法见表 8.5-1。

表 8.5-1 难熔金属抗氧化防护层系统制备方法

防护层系统	制备方法
抗氧化金属和合金 1）镍、铬基高温合金，如 Ni，Cr，Ni－Cr 及多元合金 2）Hf－Ta，W－Cr－Pd 和 Sn－Al 合金 3）贵金属及合金，如 Pt，Pt－Rh，Ir	电镀、电渗镀、热浸镀，包复层，化学气相沉积，喷镀等
金属间化合物 1）典型的金属间化合物，如 Me_xAl_y，Me_xBe_y 2）非典型的金属间化合物，如 Me_xSi_y，Me_xB_y，Me_xN_y 3）复合的金属间化合物，如（Me_1，Me_2Me_3）$_xSi_y$	热扩散，化学气相沉积，离子镀等
氧化物及陶瓷 1）氧化物，如 ZrO_2，Al_2O_3，ThO_2 2）玻璃 3）陶瓷、珐琅	电泳－烧结，浸涂，火焰喷镀，等离子喷涂，爆炸喷涂等

4.1 钼及钼合金的防护

钼合金抗氧化防护层的研究已有 50 多年的历史。在 20 世纪 40 年代初期，钼合金抗氧化防护是以替代钴基高温合金，作为在更高温度下使用的涡轮叶片材料为背景的。这一时期对抗氧化金属电镀层或包层，以及金属间化合物防护层系统进行了大量的研究工作。由于加防护层钼合金叶片地面发动机试车失败，对中温长期使用的防护层的研究处于缓慢的发展状态。20 世纪 50 年代随着宇航工业技术的迅速发展，以钼合金作载人飞船及超音速载人飞船防热蒙皮为背景的抗氧化防护层的研究成为重点。对选择适宜作载人条件下的防护层成分，全尺寸工业生产的工艺流程与设备，以及针对载人条件的性能测试与模拟载人条件的性能测试工作，钼合金

抗氧化防护有了较大的提高，为具有氧化防护层的钼合金在更广泛范围的应用打下了基础。到60年代，钼合金加防护层后，在火箭的发动机系统中和某些工业部门得到成功的应用，如R-4D发动机燃烧室的钼涂层是硅化物，发动机喉衬的钼涂层是氧化锆，含硅化物涂层的TZM钼合金作为前缘、底面、控制翼、头锥裙部、前热防护板等等都得到了成功的应用。

4.1.1 中长期周期使用的防护层

在复杂应力条件下，中温（1 050～1 250℃）长期（100～500 h）使用的钼合金涂层是以涡轮喷气发动机叶片为应用对象的金属间化合物，其中以改进的硅化物和铝化物涂层性能较好。

（1）具有塑性的抗氧化防护层

具有塑性的抗氧化防护层表为8.5-2所示，其中镍与钼的线胀系数相差较大，镍防护层抗冷热交变差，高温使用过程中互扩散在相界处产生脆性相。以纯铬层作防护层高温氧化变脆而易剥落。因此，以能与钼形成固溶体的铬作底层，以镍或镍铬合金作氧化表层，长期使用的温度上限达到1 200℃。

表8.5-2 塑性金属防护层

金属涂层系统	涂层/μm	工艺
Ni，Cr，Au，Ir，Pt，Rh，Pd	12.5～75	电镀
Ni-Cr-B，Ni-Si-B，Ni-Cr，Ni-Mo	127～257	喷镀
Ni，Ni-Cr，Pt，Pt-Rh	50～500	包复
Cr，Cr-Y，Cr-Mn	12.5～25	熔盐电镀

贵金属中仅有铂与铱可作1 427℃抗氧化防护层，它的主要问题是与钼之间相互扩散。因此，研究适宜的“阻挡层”就可以延长防护层寿命。

（2）改进金属间化合物防护层

金属间化合物防护层，较为适应的有铝化物基与硅化物为基的防护层，在1 000～1 200℃具有较良好的抗氧化性能。

1）改进的铝化物防护层 如表8.5-3和表8.5-4所示，铝化物防护层在1 500℃时的抗氧化物寿命很短，含锡的防护层（如Sn-Al）在低温下锡挥发，但在较低温度下使用具有优异的“自愈”能力。如88Al-12Si防护层，厚度为2.5～3.8 μm时，首先经650℃、30 min预氧化处理，或在30 g/L的Na_2CrO_4溶液中于94℃处理10 min，以获表面张力大的氧化膜；然后在1 100℃低真空中扩散处理1 h，这样可以得到底层$MoSi_2$，中间为Al-Mo-Si，外层为$Al_2O_3+SiO_2$的三层结构涂层，总厚度125～250 μm，可用于1 650℃以上的工作环境。

表8.5-3 钼合金的铝化物防护层的制备及抗氧化性能

防护层系统	制备条件		抗氧化性能
	温度/℃	时间/min	
Al	830～850	10	800℃，60 h
Al-Si	750～830	4	1 300℃，>30 h
Al-Si-Mo	800～830	7	1 350℃，>25 h 1 500℃，>4 h
Al-Si-Mo-Cr	830～850	8	1 350℃，>250 h 1 500℃，>30 h
Al-Si-Mo-Cr-W-Mg	830～850	8	1 350℃，>300 h 1 500℃，>30 h

表8.5-4 钼合金的铝化物防护层的成分及制备工艺

防护层系统	成分（质量分数）/%	工艺	厚度/μm
Al-Si	88%Al-12%Si	火焰喷涂	
Sn-Al	90%(Sn-25%Al)-10MoAl₃	料浆	
Al-Cr-Si	20%Al-80%(55Cr-40Si-3Fe-1Al)	火焰喷涂	175

2）改进的硅化物防护层 如表8.5-5所示，以二硅化钼为基的防护层，其主要添加元素是硼、铬、铝、铌。由于涂层结构发生变化，故二硅化钼防护层性能明显改善。纯$MoSi_2$防护层与钼基体间有一薄层低硅化合物（Mo_5Si_3），而合金化防护层与钼合金界面有复杂的中间相区，并在硅化物层中存在阻止裂纹扩散的弥散质点。$MoSi_2$防护层抗氧化寿命与防护层厚度成正比，与温度成反比，见图8.5-4及图8.5-5。

表8.5-5 钼合金的硅化物防护层

防护层系统	防护层牌号	防护层制备
$MoSi_2$	DiSiL	流床法
$MoSi_2$-Nb	PFR-6	粉末涂覆法
$MoSi_2$-Ni	L-7	泥浆涂覆
	LM-5	等离子喷涂
	$MoSi_2$	电泳
$MoSi_2$-Cr	W-2	粉末涂覆
	Durak-MG	粉末涂覆
	PFR-5	粉末涂覆
$MoSi_2$-Cr-B	Durak-B	粉末涂覆
	W-3	粉末涂覆
$MoSi_2$-Cr-Al-B	Vought-Ⅱ，Ⅳ	泥浆涂覆
$MoSi_2$-Sn+Al		粉末涂覆与渗透

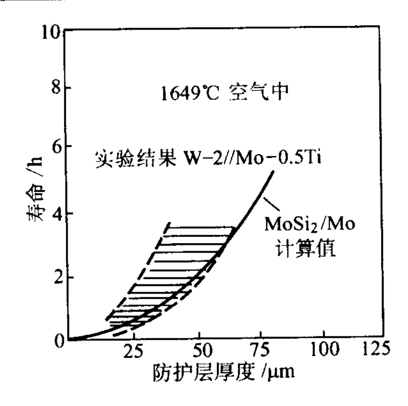


图8.5-4 $MoSi_2$与W-2厚度与抗氧化寿命的关系

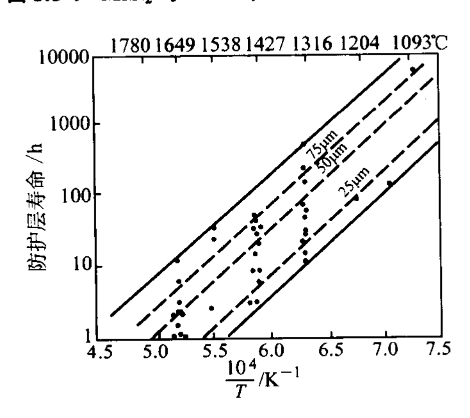


图8.5-5 $MoSi_2$不同厚度下，温度与寿命的关系

应用较多的改进型硅化物防护层是W-2和W-3，这两种防护层都用粉末涂覆法制备的。W-2防护层的渗剂是11Si-6Cr-83Al_2O_3-0.24NH_4I，在1 120℃扩散处理数小时后可得20~60 μm厚的渗层，它在高速气流中，于2 120℃可经受45 s。而W-3的抗氧化寿命又比W-2提高6~8倍，见表8.5-6。

表8.5-6 W-3/Mo-0.5Ti平均寿命

防护层厚度/μm	实验温度/℃	防护层平均损坏时间
87	1 370	812 h
85	1 490	268 h
30	1 650	~4 h
30	1 540	100 min
30	1 570	30 min
30	1 650	15 min

3）硅、铝化合物复合防护层 以硅化物和铝化物组成的复合防护层，如成分为33 Mo-32.3/30.7Al-34.7/36.3Si的涂层是由复合化合物Mo（Al、Si）$_2$组成，在1 000~1 600℃的抗氧化性能稳定。总厚度80~150 μm的$MoSi_2$-SnAl复合涂层，如图8.5-6所示，由于存在Sn-Al合金相，可防止“粉化”（400~800℃）现象出现，并具有良好的“自愈”性能。高温（1 200℃）表面形成抗氧化的Al_2O_3的连续层，防止氧的扩散渗透。此外，也有在硅化物防护层之上再加玻璃或珐郎涂层的。

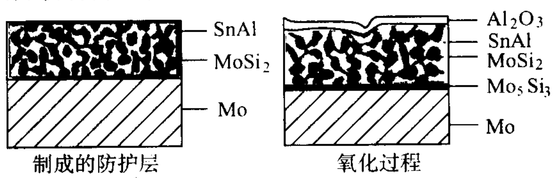


图8.5-6 钼合金复合防护层示意图

4.1.2 高温短时间使用的防护层

钼合金的高温（1 400℃~1 700℃）短时间（从数分钟到几小时）使用的抗氧化防护层，其主要应用部门是宇航工业。所以，这类防护层除要求在较高温使用外，还应考虑到外层空间的环境条件对防护层寿命的影响。但使用时间较短，而且又多为一次或数次使用，故对于抗冷热交变的循环氧化性能的要求就可以相应放宽一些。一般说来，部件的受力情况也不太严重。

空间循环的一个主要条件是处于高真空状态下，难熔金属抗氧化防护层在高温低压条件下使用时，已经发现某些防护层系统的寿命比常压下显著地缩短了，见表8.5-7。

表8.5-7 氧压对硅化物防护层寿命的影响

防护层	气氛	压力/MPa	温度/℃	寿命/min
合金化二硅化钼	空气	101.28	1 730	30
	空气	20.32	1 730	<1
	纯氧	0.66	1 730	<1
	空气	2.20	1 649	30
	空气	0.14	1 649	7
	空气	0.14	1 607	<10
	空气	0.02	1 527	<10

硅化物防护层的抗氧化保护作用是当高温氧化时在表面上形成连续致密的为SiO_2为基的玻璃膜。从热力学分析SiO_2在高温和低氧压下不稳定，当温度为1 410℃时，硅氧化形成固态SiO_2所需的平衡氧压为0.61 MPa，而实验结果为1.07 MPa，说明硅化物防护层中形成的SiO_2膜的损失速度与过程需进一步作动力学的分析。$MoSi_2$与SiO_2之间反应动力学的平衡条件与防护层$MoSi_2$、氧化膜SiO_2中硅的活度有关。在宇航的温度和压力范围内，产生硅的低压选择性氧化使防护层损失。

在纯钼上加$MoSi_2$以及各种防护层进行测定时，Mo-$MoSi_2$常压下可用于1 787℃。合金化改进硅化物的温度略有降低，防护层表面形成较厚的玻璃态SiO_2，它还可以治愈裂缝。当氧压低于0.67 MPa时氧化膜太薄，不足以治愈裂缝，氧可直接通过裂缝氧化基材。

从图8.5-7看到，低压防护层的初始氧化速度很高。在2~3 min后急剧下降，这时形成了氧化膜氧消耗接近于零，当防护层损坏氧消耗又急剧增加。

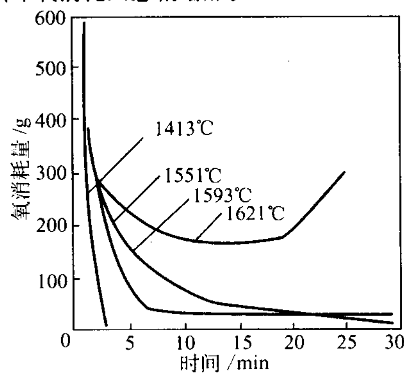


图8.5-7 $MoSi_2$在0.14 MPa压力下氧化

在静态空气中当压力为0.67 MPa时，抗氧化寿命为30 min时的硅化物的最高许可温度为1 510℃。而在流动低压空气中（流速20 km/min），最高许可温度下降。当温度相同时，则低压流动空气中硅化物防护层抗氧化寿命显著下降，见表8.5-8与图8.5-8。

表8.5-8 相同温度与低压下流动空气中抗氧化寿命

气氛	状态	温度/℃	压力/MPa	寿命/min
空气	静态	1 482	0.67	1 620
空气	流动	1 482	0.67	130

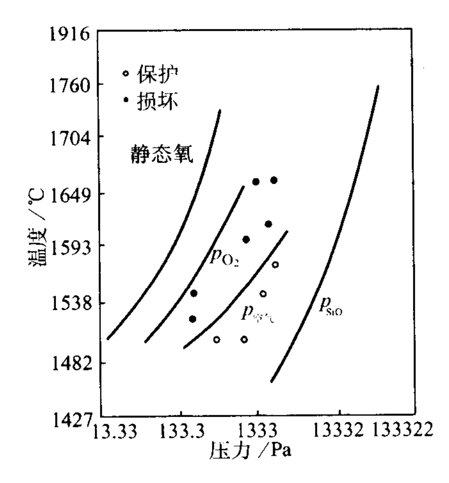


图8.5-8 流动空气中$MoSi_2$ 30 min寿命

低压氧化的加速是由于产生了高温气态产物SiO。反应式如下：

$$2MoSi_2 + 7O_2 \longrightarrow 4SiO_2 + 2MoO_3$$

$$SiO_2 + Si \longrightarrow 2SiO（气）$$

按照上述反应，高温流动空气中气态 SiO 不断的被带走而消耗，使防护层表面的 SiO_2 保护膜损失，这种缺陷处引起局部过早损坏。如图 8.5-9，它为二硅化钼的温度－压力－时间曲线，可分为三区：①接近于常压下的正常情况；②低压下加速侵蚀区；③防护层开始损坏。例如压力为 133.3 Pa 时，温度为 1 413℃时，从正常转变为加速侵蚀的时间为 15 min；当温度为 1 385℃时转变时间为 2 h。从加速侵蚀到完全损坏，当温度为 1 660℃转变时间需 15 min，而温度为 1 618℃时所需时间为 2 h 时，而在常压下防护层寿命于 1 840℃时大于 2 h。

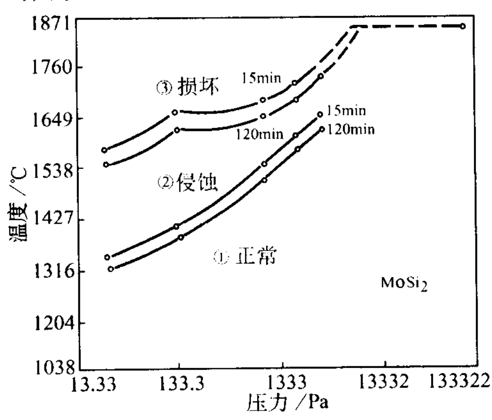


图 8.5-9　低压氧化的侵蚀与损坏寿命与温度和压力的关系

作低压氧化实验首先要注意气体成分。例如当 p_{O_2} = 0.133 MPa 时 1 427℃ 2 h 不发生侵蚀，而 $p_{空气}$ = 0.133 MPa 时，15 min 即发生侵蚀。这是因为 $p_{空气}$ = 0.133 MPa 时，p_{O_2} = 0.028 MPa。其次是防护层的表面特性的变化，如辐射系数的变化。在不足黑体的条件下产生低压侵蚀，在较低的真实温度即发生。

在硅化物防护层上再加碳化物层既可阻止低压下抗氧化性能的退化，又可以提高辐射系数。

4.2　钨及钨合金的防护

钨及钨合金只有当温度在 1 649℃以上的高温下使用才有意义，所以钨及钨合金防护层的抗氧化性能下限应在 1 649℃以上。因此，铝化物防护层的温度显然不能适应。硅化物防护层以钨、锆、钛进行合金化，以加钨的效果较好。

为了防止侵蚀性介质对在 1 100～1 500℃温度范围内工作的钨及钨合金制品产生影响，可采用硅化物防护层的方法。在氧化过程中，硅化物层在其自身的表面上形成一层保护的氧化物薄膜，并转变成低硅化物 W_5Si_3，随着使用温度的升高，由于由氧化硅和氧化钨构成的保护薄膜的不完整，以及由于在 WSi_2 向更低热稳定的 W_5Si_3 扩散过程中出现裂纹，使防护层失去了自身的保护性能。

可以通过在保护层加入能抑制形成氧化钨的元素或能够促使形成稳定的钨酸的途径，来提高硅化物涂层的耐氧化性。比钨对氧具有很大亲和性的硼和锰，能够成为这种元素。除此外，在氧化时，这些元素加入防护层，能促使防护层表面形成玻璃状的锰薄膜和硼薄膜，使之愈合裂纹，因此可利用非常厚的硅化物层。在使用温度达 1 400℃时，这些防护层能保护钨及其合金在 150～175 h 内不被氧化。由于钨和铝上的硅化物防护层的变性结果，WSi_2 的塑性提高，同时，在氧化作用下，形成能预防保护制品表面受侵蚀性介质影响的莫来石或硅线石。在 1 400℃下，加入铬的硅化物防护层能获得自行愈合的性能。

当工作温度升高到 1 600℃并高于二硅化钨在金属基体熔解的温度，防护层失去了自身的保护性能，可采取在防护层界面上即基体上形成阻挡层的方法，硼化钨可作为阻挡层。硼化钨能大大地降低 $WSi_2 \rightarrow W_5Si_3$ 转变速度。在硼、硅化物涂层上，在高于 1 500℃的高温条件下，在钨上形成硅、硼化合物 $W_5(Si,B)_3$，这种化合物有力地抑制硅向金属基体扩散，因此，防护层工作使用寿命大大增加。

硼、硅化物涂层在温度超过 1 700～1 750℃时，SiO_2 薄膜获得高流动性并使硅从氧化物层表面蒸发（以氧化物形式），降低了对基体的保护。可采用在难熔氧化物表面涂覆硼、硅化物涂层的方法，降低硅的蒸发速度。

为了能在由钨制成的在温度达 2 000℃下进行工作的制品上形成保护层，最有前途的是研制以难熔氧化物和硼化物为基的防护层，将保护性金属加入到这些氧化物的组成中。这种防护层具有高强度和热稳定性，为了防护喷嘴受到腐蚀和浸蚀，而采用由 10%～25%（质量分数）的 α－WB 和难熔氧化物 ZrO_2，HfO_2，ThO_2 组成的防护层。

对于保护钨及其以钨为基合金的热稳定性防护层，研究的基本方向是：在保护表面上涂复添加具有自行愈合性能的硅化物涂层；在涂层界面上——即基体上形成能抑制 $WSi_2 \rightarrow W_5Si_3$ 转变的阻挡层；在有阻挡衬底的硅化物涂层上涂复以难熔氧化物和硅化物为基的混合物，这种混合物能保证制品在使用的条件下工作寿命长。

编写：陈国兴（金堆城钼业公司）
杨刘晓（金堆城钼业公司）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第6章　钨、钼及其合金的应用

1　钨的应用

钨的主要应用领域是冶金工业、照明和电子工业、宇航工业、化学工业及玻璃陶瓷工业等。

钨在硬质合金中的消费钨量最大，占总消费量的一半以上，用户统计的消费量见表8.6-1。

表8.6-1　用户统计的消费量　%

项目	欧洲	日本	美国	中国	独联体
硬质合金	62	53	66	41	55
钢材/特种合金	24	12	9	35	30
钻头	6	7	16	16	10
其他	8	28	9	8	5

近年来，美国军方对钨的新用途给予极大关注，并宣称将计划生产能达到实用射程的"绿色"子弹钨取代会造成环境危害的铅。表8.6-2列出了1999年～2001年钨在新应用领域中的消费量。

表8.6-2　钨在新应用领域中的消费量　t

年　份	1999	2000	2001
军用绿色子弹	30	200	5 500
高尔夫工业	200	175	125
其他	250	250	250
合计	480	625	5 875
传统需求量（估计）	45 000	45 900	46 818
增长率/%	1.07	1.36	12.55

钨最终应用的产品形式是碳化钨粉、钨粉、钨铁、钨基合金、钨材及其他含钨材料（包括化工制品、白钨精矿和人造白钨等）。

国外钨最终应用的产品结构大致是，碳化钨粉占50%～60%，钨粉占20%～30%，钨铁占3%～5%，钨废料占5%～6%。2001～2003年美国钨产品的消费量见表8.6-3。

表8.6-3　2001～2003年美国钨品消费量①　t

时期		钨铁	钨粉	碳化钨	钨废料	其他②	总计
2001年		334	2 350	5 680	524	73	8 960
2002年		274	W	4 840	W	76	9 300
2003年	1月	21	W	400	W	6	788
	2月	23	W	395	W	6	750
	3月	21	W	396	W	6	777
	4月	23	W	404	W	6	863
	5月	22	W	404	W	6	904
	6月	20	W	401	W	6	893
	7月	20	W	393	W	6	881
	8月	22	W	391	W	6	880
	9月	23	W	406	W	6	905

注：资料来源：美国地质调查局（W为保留部分防止泄漏商业秘密，已包含在"总计"中）。

① 数据中包括预测值；

② 包括钨化工制品。

1.1　冶金工业

1.1.1　钢铁

钨在钢中的用途主要是用于增加钢的回火稳定性和红硬性。在钢中添加钨能使钢在高温下具有极高的强度，硬度和抗腐蚀性。钨主要用于生产合金工具钢，高速工具钢和热锻模具钢，还可用于合金结构钢、弹簧钢、耐热钢、不锈钢和磁钢。

添加钨对提高钢材的质量，延长工件的使用寿命以及节约钢材都具有重要的意义。

1）合金钢及高速工具钢　钨是合金工具钢和高速工具钢的主要合金元素，用于生产特种钢的钨用量很大。最重要的特种钢是高速工具钢，这种含钨钢的特点是在空气中冷却时硬化，以及回火温度高。较常用的有钨铬硅钒，铬钨，锰铬钨钒，硅锰钨和钨铬钒等不同组成的含钨工具钢。合金工具钢的含钨量及用途见表8.6-4。

表8.6-4　合金工具钢的含钨量及其应用实例

名　称	应用实例
含0.45%～1.8% W的低合金型钢	用于制造铰刀、拉刀、轴套、活塞环、螺纹计、压模等
含0.5%～0.8%和0.9%～1.20% W的工具钢	用于制造尺寸较大的钻头、铰刀、量具等部件
含0.8%～1.2%和1.80%～2.20% W的工具钢	用于制造螺纹钻、板牙、锯条及棒材加工工具
含3.0%～4.0% W的工具钢	用于制造校准插塞和规计、黄铜切削工具、轧轴转动工具、精整压模和模锻或穿轧冲床、小直径管材及金属丝的拉模
含4.5%～5.5% W的工具钢	用于制造切削铣刀、刮刀和雕刻用的刀具等
含1.0%～2.1% W的工具钢	用作耐震工具和热加工工具

此外，含钨的高速工具钢具有很强的耐磨性和切削性，并在工作温度下保持着锐利的切削边缘。主要的组分有$W_{18}Cr_4V$，$W_{12}Cr_4Mo$，$W_9Cr_4V_2$等，可用于制造机器切割装置、钻头、锯子、拉刀，齿轮切割和成形工具、铰刀、齿轮滚铣刀、穿孔工具、修整模以及中间切割工具等。

高速切削用含钨工具钢的主要组分为：8%～20% W，2%～7% Cr，0%～2.5% V，1%～5% Co和0.5%～1% C。

钨、钼高速切削钢具有很大的强度和耐磨性，采用这种合金制成的高速车削钢螺纹梳刀可用于车削石油管材上用的大形圆锥螺纹。这种刀具具有均匀的耐磨性，比P18型钢强1.5倍。

钨还广泛地用于热作和冷作模具钢中，这种钢材在工作温度下具有耐磨和耐腐蚀的性能，另外还具有耐震和表面上不形成裂缝的特点。

含0.70%～1.10% W的$CrMn_2SiWMoV$钢可用于制造精度高，形状复杂的冷作模具。含1.10%～1.5% W的Cr_6WV钢变形小，淬硬性好，耐磨，冲击韧度高，是一个具有良好综合性能的钢种，可用来制造机械强度和耐磨性要求较高的冷作模具。含4.20%～4.70% W的$3W_4CrV$和含7.50%～

9.00%W 的 $3Cr_2W_8$ 模具钢对加热到 1 000～1 200℃的钢材进行锻制，热挤压和压铸加工时，能够保持其硬度。这些模具钢可用于制造冲模、冲头、垫挤压和压铸模等。含 8%～10%W 的工具钢适用于钢及其合金的铸模和压力衬垫。

2）合金结构钢和弹簧钢　合金结构钢和弹簧钢的含钨量及应用实例见表 8.6-5。

表 8.6-5　结构钢和弹簧钢的含钨量及应用实例

名　称	应用实例
含 0.40%～0.80% W 的 15SiMn3MoWVA 合金结构钢	用于制造大功率的高速柴油机曲轴
含 0.8%～1.20% W 的 16SiMn2MoWVA 低碳合金结构钢	用于制造需要韧性大、表面耐磨的机器零件
含 4.00%～4.50% W 的 30W2Cr12VA 弹簧钢	用于制作承受高载荷或耐热、耐冲击的弹簧

3）耐热钢、不锈钢和磁钢　由于钨的熔点高，具有良好的抗腐蚀性和耐磨性，而且能提高钢在高温下的蠕变抗力，因此，钨是各种耐热钢、不锈钢和磁钢不可缺少的重要添加元素。含钨量不同的钢种及应用实例见表 8.6-6。

表 8.6-6　含钨量不同的钢种及其应用实例

名　称	用　途
含 0.15%～0.30% W 的 12MoWVBR 和含 0.3%～0.5% W 的 12Cr2MoWVTiβ 珠光体热强钢	用于制造高温高压锅炉钢管
含 0.45%～0.60% W 的 Cr12WMoVNbβ 马氏体热强钢	用于制造 600℃燃气轮机叶片、阀门等

根据不同的含钨量钢种特性可组成用途不同的含钨耐腐蚀钢。含 0.4%～0.6%W 的 15Al3MoWTi 耐蚀钢可用作炼油厂内腐蚀环境设备的材料。含钨的不锈钢还可广泛地用于化学设备，耐酸容器，耐高温设备以及电气机械等化工方面。

磁钢中含 5%～9%W，就可大大地提高钢的磁化作用和矫顽力。含 5%～7%W 的磁钢可用于较小的磁体，如动圈扬声器等。

1.1.2　有色金属和稀有金属合金

有色金属中加入适量的钨能提高材料的耐磨和耐蚀性能。

触点合金和防辐射合金，如 W－Cu、W－Ag 合金兼有铜、银良好导电导热和钨耐磨的优点。W－Ni－Cu 合金（85%～90%W，3%～10%Ni、2.5%Cu）具有高密度，用于宇航和航空工业及防 γ 射线的辐射，也用于制造穿甲弹弹头等。

钨也是耐热耐磨合金的重要组分，其中如早就应用、目前仍广泛应用的耐热耐磨合金——司太立特合金，就是钨与铬、钴的合金（3%～15%W、25%～35%Cr、45%～65%Co、0.5%～2.75%C）。该合金具有高硬度和耐磨性、耐热性和抗蚀性，主要用于涂覆在会受严重磨损的机械部件表面。

含钨的耐酸合金具有更强的抗腐蚀能力，例如在镍基合金中加入 5%W，其对 65%浓度酸的侵蚀抗力可增加 4 倍；加入 10%W，就可增加 12 倍。无碳的镍与 40%W 组成的铸造合金可用作冲锤钨的模具材料。

含 80%W 的钨钴合金非常坚硬，可用以代替钻油井所用的金刚石。

含达 90%W 的钨镍铜合金可用作平衡气体的电动机曲轴，回转器和回转罗盘的结构材料以及高强度和耐蠕变的转子。由于这种合金的密度极大，因而还可用作屏蔽盛放射性物质的过滤器和容器。

由于钨的熔点高，导热性优异，并且在模具操作温度下具有大的强度；另外，在铸模工艺中钨能抵抗龟裂、热焊接及某些侵蚀因素的影响，因此钨能够单独或与组成合金作为铸造模具用的芯，销或插入物使用。

含 0.35%Hf，40%Re 的钨基合金，其高温强度比纯钨及碳钢大，可用作模铸机械的型芯。

钨、钼组分分别为 90%－10%，80%－20%，72.5%－27.5%，50%－50%以及 20%－80%的合金可用作大功率电灯的勾架，放电管的支架和弹簧，无线电的发热器以及高温电炉的电阻丝等部件。

1.2　电子和电工材料

钨是照明和各种电子管的重要材料，在电子工业中钨有广泛的用途。

1.2.1　灯丝

金属钨的高温性能使其广泛地用于制造各种类型灯泡的灯丝。早在 19 世纪初期，灯泡工业就开始采用钨作为灯丝。目前，灯泡工业所需的钨用量也在增长，各种灯泡的新型设计，用途和制造仍然要求更多和更优质的钨灯丝元件。

在照明中，钨丝大量地用作白炽灯的灯丝。在光学控制系统、电视广播、照相术以及电影机中经常采用钨－碘灯。用氟代替碘能获得更高效率的光源，这种灯泡可以在任何温度下都不会因钨蒸发而使灯改变黑，由于蒸发的钨又重新沉积在钨丝上，因而可延长灯泡的使用寿命。

钨酸钙和钨酸镁等可用作荧光灯的荧光体。

1.2.2　电子管

金属钨具有延性，因而可作为充气的 X 射线管中的阴极靶子。这种钨靶具有均匀和大的导热率，并且熔点高，蒸气压低。钨是高真空放大器、发射器、高压整流器及气体放电管的重要材料。

钨丝的高弹性模量使其能用于电流计悬挂装置以及耐高温的弹簧，如电子管中的钨丝弹簧。在电子仪表的悬置中，要求钨丝很直并且不产生蠕变。将钨丝在氢气中加热至 1 200℃之后，即使在最大张力的情况下也不会断裂。钨还可应用于在制造时需经过高温焙烧的电子管或诸如望远镜，精密仪器等装置中的螺旋形弹簧和弹簧丝。在继电器中也采用钨丝作为传导弹簧。

钨丝还可用作无线电，电视机和电子显微镜中的元件，细钨丝的直径可达 0.000 2 mm。

钨阴极管发射很稳定，在功率振荡管、超功率振荡管以及可拆卸的振荡管中均采用了钨阴极。环状、锯齿状、双螺旋和单螺旋的钨丝可作为间接加热式氧化物阴极的加热子以及直接加热式氧化物阴极。某些振荡管的栅极以及为拉直加热灯丝所用的弹簧小钩也都是由金属钨制成。

1.2.3　电接触点

金属钨作为各种工业装置中的电接点具有许多优点。由于钨的硬度大，机械磨损小，并具有耐熔性，所以能经受电弧作用而不易被侵蚀。

在自动接触盘中已使用了空心或实心的钨接点，由于钨具有抗氩弧腐蚀的特性，所以钨可以以纯钨或与铜或银的混合物作为电接点。这些接点可将粉末冶金制成的棒、薄片或块状物切割成圆盘形而得。

钨接触点可用于汽车的配电器、汽车发动机的电压调节器等电气系统方面。经低温烧结并采用 Ni－P 合金镀覆的钨用作电接点可取得较好的效果。过去生产这些接点都是在电炉中用银焊或铜焊方法与镀镍的软钢合金焊接而成，但是使用焊料的接点容易产生电化学腐蚀，另外，由于接点表面的氧化，往往引起导电不良。利用 Ni－P 合金对钨的良好浸润和扩散性，可不用焊料而使钨圆板与软钢合金焊接在一起。

钨铜合金（含 10%～40%Cu）和钨银合金是良好的接

触材料。含铜量与含钨量相同的钨铜合金可作为油浸渍接点和滑动接点。钨铜合金接触点在油断电器中的寿命是150，000次操作，相当于一个普通的铜接触的6倍。

钨镍铜合金被认为是高电压应用中的有价值接点材料，可用作电弧接点，尤其在油断电器中使用更为有效。

1.2.4　加热元件

由金属钨及其合金制成的加热元件适用于超过一般材料所能承受温度的加热设备上，例如电子管电炉和高温炉的绕组等耐高温部件。

含0.35% Pb、40% Re 的钨基合金可作为各种立式炉（温度高达 3 100℃）中的加热元件、热屏蔽和热固定器等部件。

W－0.25%Hf－C高温合金在1 600℃和1 900℃高温下分别具有619 MPa和439 MPa的抗拉强度，这是一种新型的加热元件。

钨制的感应加热器，其使用温度范围为2 180～2 720℃。

美国通用电气公司采用气相沉积法成功地制成了一种小直径钨管 GE－10，这种钨管也是一种良好的加热元件。

1.2.5　半导体整流器

从钨棒或钨薄片上切割下的钨圆片（或经过压制和烧结）可与半导体硅片硬（软）焊在一起，并以夹层形状用于高性能的半导体整流器中。在热变形减小时，这种盘片一般具有良好的机械支承作用。盘片的直径为4.57 mm，厚度为0.25 mm至直径为25.4 mm，厚度为2 mm（可用于1 000 A的硅控整流器中）。

1.2.6　热电偶

纯钨和 W－26% Re 合金所组合的热电偶适用于工业方面的各种用途，这种热电偶可用于研究室和生产车间的许多测量装置上，测量温度范围可从室温至2 835℃，在氢气或惰性气氛中都具有优良的热电稳定性。

1.2.7　固态显微电路

在固态显微电路制作中，用钨制舟皿或钨制线圈来盛装欲待蒸发的某些金属或非金属屑箔。当在真空中加热到很高温度时，钨舟或钨线圈中的金属或非金属便蒸发，并沉积在欲待涂层器件的表面上。

钨箔还可作为薄膜显微电路中的挠性衬底和接点，例如太阳能电池等。

1.2.8　其他

在电子设备中，高纯的钨可作为耐磨和耐腐蚀的火焰喷涂材料。

由于钨的膨胀系数比玻璃的膨胀系数大，因此在电子管和其他高真空装置中，钨经常可作为导线或熔封引线。

此外，导电性不好的碳化钨可作为高速电子计算机的螺线管芯。

金属钨加工品的主要用途见表8.6-7。

表8.6-7　金属钨加工品的主要用途

应用部门	用　途	加　工　材
照明	电灯、荧光灯、放电管等，灯丝（导线、电极等）	钨丝、棒、掺钍钨丝、棒
电子管	接收电子管灯丝、栅极	掺铼钨丝、镀金钨、钼合金
	发射电子管灯丝阳极、栅极	掺钍钨丝
	磁控管阴极	钨薄板、钨丝
	微波管阳极	钨、掺钍钨等

续表8.6-7

应用部门	用　途	加　工　材
	X射线管旋转阳极（对阴极）	钨板、钨－铼－石墨
电子工业	高质量大功率的半导体装置超级支承材料	钨圆板（直径1～100 mm）
（半导体）	彩色电视快速转动装置热源	W－Re合金丝
薄膜制造装置	真空电镀、溅射薄膜材料、容器、舟皿、加热器等	钨线
电　炉	高温炉发热体	钨板、钨线及棒
测定装置	热电偶	W－Re线
表面处理	堆焊、喷涂材料	钨线
其他	涂硼丝（供输出）	钨细丝
	PPC（普通纸复印机用）	镀金钨丝
	点式打印针	钨丝
	电弧焊条	钨棒、掺钍钨棒

1.3　宇航工业

随着火箭导弹技术的飞速发展，对材料不断地提出了更多更严格的要求，结构材料必须在更高的温度，更大的压力，辐射及化学腐蚀的环境下保持一定的强度和耐久性。钨在宇航工业中可用作火箭喷管等耐高温部件，是宇宙航行工业的重要材料。

1.3.1　火箭发动机喷管

在宇宙飞行器的火箭发动机中，由于在燃烧室及喷管出口处产生剧热，因而最关键的问题是解决制造喷管的材料。随着固体燃料火箭发动机的出现，对喷嘴材料又提出了更高的要求。固体燃料火箭具有结构简单等优点，而固体燃料火箭的喷管必须是不冷却的。所以，这种耐高温的喷管材料必须能经受住燃烧时间极长的高温作用。

由于钨的熔点高，而且具有良好的高温性能，因此可用来制造这种不冷却喷管。此外，与其他的喷管材料相比，钨具有最好的抗腐蚀能力。由钨制成的不冷却喷管能耐3 127℃以上的高温，以及经受住数百个大气压和10 MW/m^{2}热交换速率的高热应力。事实上，目前在固体燃料火箭喷管上所用的难熔金属已由钨代替了钼，这样，火焰温度可从2 760℃提高到3 320℃以上。

火箭上用的收敛－扩散喷管要求在航行燃烧期间必须保持原来的形状，因此在航行期间绝不允许材料出现过热现象，否则就会产生熔融或过渡的化学腐蚀。然而采用高能的添加剂会提高燃烧气体的温度，并易产生腐蚀。由于金属钨具有耐高温腐蚀的性能，试验表明，固体推进剂的燃烧产物是还原性的，因此用钨作成的这种喷管其工作性能不会受到损害。钨的耐腐蚀性能一直到熔点还是很好，而普通石墨到熔点以前就被严重地腐蚀。

钨在含有铝氧化物，氧或氢的燃烧系统中比石墨优越。锻造钨在喷管喉部往往用作整体衬垫，或者用石墨体包覆而成一薄层衬圈。衬套使用1～5 mm厚的钨衬里，并由一个较轻的石墨套（密度为1.9～2.1 g/cm^3）包覆着。采用这样的衬套可使喷管质量减小约80%。

随着宇航工业的发展，所使用新燃料的火焰温度已超过

3 280℃。为了提高喷管的燃烧温度，使其能超过钨的熔点，已研究出渗银钨作为制造这种火箭喷管的材料。将 12% ~ 15%的银渗入预烧结过的多孔钨中。待烧结的钨粉粒度应均匀，烧结密度约为 80%，渗入的银约占可利用气孔间隙的 90%。配制好的组合物件在室温下的抗拉强度约为 633 MPa。在喷管应变过程中银呈液态，在高温下银沿界面蒸发而起到自动冷却的作用。渗银的钨合金强度好，导热率高，热交换性能良好，并具有良好的机械加工性和热冲击性。这种渗银多孔钨喷管可制成数十至数百千克。目前这种渗银钨合金已成功地用作火箭喷管材料。

美海军核潜艇上发射的“北极星 A-3”导弹的火箭喷管上已装配上这种渗银钨合金喷管，该喷管是用粉末冶金法制成，所采用的钨粉纯度应高于 99.95%（尤其不能含镍），平均粒度为 3 ~ 7 μm，渗银 10% ~ 12%。制成的喷管应经过超声波检查。

国外把渗银钨喷管喉部衬套在燃气温度高达 3 320℃的火箭发射中试验，并取得了一定的效果。

在各种制造喷管的工艺方法中，化学气相沉积法被认为是制造带有石墨衬套钨衬里的惟一最简单、可靠的有效成形方法。据报道，曾用化学气相沉积法制成了一个镀有钨衬里的直径为 7.62 cm 的喷嘴衬套。这种钨衬里在点火前已进行了抛光。

美国联合技术中心试验成功了一种用钨丝制作的不冷却火箭喷管新材料——钨丝缠绕等离子固化制件。用这种材料作成的喷嘴衬套能在 3 593℃火焰温度或更高的温度下工作。这种钨丝缠绕体具有可靠性好、再点火能力好、尺寸稳定、耐久、耐腐蚀性好，抗热振性以及高温强度大等优点。尤其不受高温高压系统的尺寸限制，其造价较惯用的锻造钨低。

在火箭燃烧室温度超过钨熔点以上的条件下，这种钨缠绕壳体仍是坚固而稳定的缠绕组合制件。在热通量很大的情况，这种钨丝缠绕制件的抗热振能力很强，因此，在静态点火实验时或冷却后都没有发现裂开现象。

由于金属钨的熔点高，并具有良好的抗烧蚀能力，因而它特别适用作火箭的高热流部位的部件。但是，由于某些因素影响着火箭发动机所处环境内的热应力，因而金属钨的使用在某种情况下也会受到限制。钨丝缠绕改进了钨复合体，它提供了解决未来更苛刻环境中发动机材料所遇到问题的可能性。这种材料是一种真正的复合材料，它至少由两个互相依赖的相组成，其中线材的作用是作为等离子喷射基体的骨架。

钨丝缠绕比锻造、压制和烧结渗透钨更容易研制，这种新的钨丝缠绕组合制件的工艺过程主要是把高纯度的钨丝缠绕到一个可移动的心轴上，同时用等离子电弧喷射树脂把钨丝固化在一起。这种工艺使用了成熟的设备和工具，易于机械加工，不受尺寸限制。

此外，钨丝缠绕制件还为发展高热流和不变喉径所需的系统提供了突破的可能性，这是一般材料所不能达到的。

由钨制成的辐射冷却液体火箭喷管也得到了实际使用。例如，在“双子星座”和阿波罗宇宙飞行器就使用金属钨制成的火箭发动机喷管来控制其飞行的高度。这种喷管都进行了涂层，以便在大气条件下发射时增加发射能力以及防止氧化。

在固体燃料火箭排气系统的喷管中，钨锻件是很关键的制件。由难熔金属钨制成的锻件是目前惟一能承受推进剂排气的耐高温和耐腐蚀材料。

含有氧化钍的钨合金（GE-17PS2%）可用于火箭的喷管和圆锥体中。其制备方法是将粉末金属压型，然后在温度大于 1 815℃以下进行烧结。所得材料的最小密度为 94%，并具有细粒状结构。有分散的氧化钍存在能阻止颗粒生长。

1.3.2　发动机结构部件

目前使用在先进的涡轮喷气发动机上的高温部件材料受到强度或抗氧气性的限制。采用钨合金纤维（W-1%ThO，W-5%Re-2%ThO，W-2%ThO，218CS 钨丝等）增强的高温合金复合材料可大大地增强其高温强度。这种由钨合金纤维增强的高温合金 100 h 的持久强度为 246 MPa，而普通铸造的高温合金仅为 84 MPa。复合材料所使用的 218CS 钨丝和 W-1%ThO 是目前工业上所使用的强度最高的细丝。

钨合金纤维-高温复合材料在 1 093℃下具有优良持久性能。含 70%（体积分数）W-2%ThO 纤维的复合材料，在 1 093℃时的 100 h 和 1 000 h 比持久强度分别为普通高温合金的 2 倍和 3 倍以上。由钨合金纤维增强的高温合金所制成的涡轮发电机叶片，其使用温度比不同冷却的高温合金提高 93℃以上。

在离子火箭发动机上，钨是制作离子环的理想材料。宇宙飞行器用的电推进发动机，其表面一般都是采用难熔金属结构。

美国巴蒂尔研究所研究了一种超纯的钨合金，以制造小型的离子发动机，这种发动机以铯为燃料，并能在 1 204 ~ 1 316℃下长时间工作。发动机的时间效率取决于合金的性能，这种合金除具有极高的纯度和熔点外，还必须具有高的电子功函数，离子发动机所采用的多孔钨可使离子火箭发动机获得最大的电离效率。

电加热火箭是一种简单、有效的推力装置，它用电力来加速推进剂，使火箭的喷气速度高达每秒几十千米至几百千米。在这种称为“电火箭”的星际航行动力结构中，制造热交换器管材所用的材料是一个重要的因素。由于金属钨的熔点高，与氢不发生反应，高温时升华速率低，并且在 2 000℃温度下仍具有很好的强度，因而钨及其合金是一种大有前途的材料。

美国联合飞机公司研制了一种钨-钨复合材料用作火箭发动机的的喷管隔板，它足以承受超过钨熔点 3 400℃的燃烧温度。此外，这种材料还适用于火箭发动机，燃气发生器，高超音速飞机前缘以及重返大气层飞行器的隔热屏蔽等。

钨及其合金还可用作固体火箭发动机的进口套管、出口套管、喉管套管、喷气叶片、导流片和定位环等。此外，还可用于具有燃烧产物或热燃气，热液体等的工作条件（其温度甚至超过火箭喷嘴的温度），例如火箭再入体，热燃气反射器和燃气舵。

1.3.3　宇宙飞行器

环绕地球轨道飞行的宇宙飞船及卫星返回地球时需经过大气层。由于再入大气层时的温度很高，因此宇宙飞行器需采用耐高温的材料，金属钨则为其中之一。

在阿波罗 11 号宇宙飞船上曾使用了钨铼热电偶，以便测定宇宙飞船热屏蔽的效果。采用钨铼热电偶具有测定范围广（-156.6 ~ 3 103℃），精确度高（误差为 ±6.6℃以内），反应快（应答时间为 1/4 s）等优点。

当宇宙飞船返回地球经过大气层时，机翼前缘必须经受 1 482 ~ 1 648℃的高温。铌合金在温度超过 1 426.6℃时就不能使用，而钨在此温度范围内则具有良好的性能。

美国联合技术中心生产了一种可供宇航设备使用的涂硼钨丝。这种钨丝具有强度高（抗拉强度为 2 460 MPa），密度小（比铝还轻）以及刚度高（为钢的 2 倍，铝的 6 倍）等优点，可用作火箭外壳，直升飞机的旋翼叶片，以及宇宙飞船的骨架，是一种具有广泛应用前途的航空材料。采用涂硼钨丝代替现用材料制造一部分飞机的零件，就可使飞机的载荷增加三分之一。涂硼钨丝还可用于制造涡轮吐片、轮盘、压缩机箱，以及直升飞机的桨叶和储箱等。

潘兴导弹是一种地对地战术导弹装置，这种导弹的导向叶片材料为钨铜合金。

用钨铜合金制成的导向叶片可承受固体燃料喷出的高温气流。

1.4　化学工业

钨及其合金具有良好的耐高温和抗腐蚀性能，在化学工业上有广泛的应用。

1.4.1　化工设备

钨耐氢氟酸、硝酸和硫酸等强酸的腐蚀，尤其耐氢氟酸和硝酸的腐蚀性能更为显著。

在一定温度下，钨能耐氢氧化钠和氢氧化钾的腐蚀，甚至在538℃的熔融氢氧化钠中仍很稳定。

钨对诸如溴、碘和氯之类的卤素以及液态的铅、汞、钠、钾以及铋、锂等都很稳定。因此，金属钨及钨基合金可用作化学工业中的耐酸、耐碱，耐液态金属腐蚀的设备和部件。

此外，钨或碳化钨涂层可改善某些化工设备或部件的耐高温和耐腐蚀性能。在某些化学仪器方面，金属钨还可以代替贵金属铂。

1.4.2　润滑剂

二硒化钨可用作自身润滑轴承的润滑剂，使轴承具有标准的磨损和摩擦因数，并且使部件表面无损坏以及具有一定的耐磨率。二硒化钨润滑粉可用于高真空中的旋转部件，其润滑温度范围为 - 217 ~ 350℃。

二硫化钨被认为是一种有前途的新型润滑剂，其摩擦因数较小，在某种特定的条件下能解决其他润滑材料所不能解决的一些润滑问题。二硫化钨可使用在温度较高，压力较大的润滑部位。在高压或长期处于高温运转的设备中，以二硫化钨作为添加剂，可改善润滑脂的抗压性和耐热性。

1.4.3　颜料

钨的化合物可用作颜料。例如，在染料和某些酸性染料中加入诸如磷 - 钨酸，硅 - 钨酸以及硒 - 钨酸等重金属络合酸便可以使色料沉淀出来，这种色料大部分可用于油墨、涂料、搪瓷、橡胶和造纸等方面。钨化合物制成的颜料具有较亮的光泽，且经久耐用。另外，介乎二氧化钨和三氧化钨之间的一系列蓝色氧化物已用来制取蓝色颜料，例如钨蓝，矿石蓝和蓝洋红等。三氧化钨可用作黄色颜料。钨酸钠和硅钨酸都可用作媒染剂。

1.5　原子能工业

钨可作为原子能工业包套材料合金的添加剂以及某些耐高温部件。

美国通用电气公司制成的 GE - 10 小直径薄壁钨管可用作反应堆中的热电偶保护套、热交换器、包套和支架等。

美国核金属公司采用一种新的有效方法将纯钨粉挤压成无缝钨管。这种钨管可用作高温反应堆的燃料包套。

在铌基合金中添加 10%钨可增强合金的高温强度及耐热性能，这种合金适用于反应堆上。

由于钨具有耐液态金属腐蚀的性能，因此在核动力系统方面可采用添加钨的合金作为液态金属容器。

在核燃料再循环过程中可采用钨坩埚。通过特殊的加工方法可得到直径为 127 ~ 609 mm，长度为 381 ~ 1 219 mm，以及壁厚为 3 mm 的钨坩埚。这种钨坩埚可用于回收废核燃料中的铀和钚。可采用压制和烧结，剪切旋压 - 化学沉积以及等离子喷涂和烧结的方法制成。较小的钨坩埚可用气相沉积法制成。

1.6　轻工业

1.6.1　纺织

在纺织工业中，用钨酸钠、硫酸钠和磷酸氨的混合物来制造防火和防水织物。钨酸钠可以除去人造丝的闪光，国外曾采用钨酸盐制造电气工程所需的防火人造丝和人造棉。纤维用钨酸钠和氯化锡溶液处理之后，便可以在纤维上敷上一层不溶解的钨酚锡淀积物。

1.6.2　鞣革

钨的复衍生物是硬朊的良好沉淀剂，因此可作为鞣革剂。用钨的衍生物媒染的皮可以均匀地染上硷性色料。

仲钨酸钠还能用作干的或腌的生皮和兽皮的浸渍剂。

1.6.3　笔尖

由于钨的硬度大，并能耐墨水中酸的侵蚀，因此钨及碳化钨均可用于制作钢笔尖，并且能使墨水畅流，美国通用电气公司每年生产 8 亿个金属钨钢笔尖头。

1.6.4　其他

金属钨还可以制成手表的游丝，钢琴丝及声乐器中的共鸣板。

1.7　玻璃陶瓷工业

钨丝可用作玻璃的密封丝。钨棒可用于玻璃熔融后的制造工艺中。

用铂铱合金作为衬里的钨坩埚可以用来熔融特殊的玻璃。

在陶瓷工业中，钨酸可用作特别的媒染剂和着色剂。

1.8　医学

在医学上，钨丝和钨、钼合金丝可代替铂针使用，例如钨丝可用作外科所用的缝线用针。含钨的合金具有耐腐蚀作用，因此可用作某些外科医学仪器。钨镍铜合金（85% ~ 95%W，3% ~ 10%Ni，2% ~ 5%Cu）具有较大的密度，可用作放射线治疗中防止 γ 射线的屏蔽，也可作为盛放放射性材料的容器。铜钨合金可用于镭治疗，对贯穿的 α 射线有防护作用，是一种优良的屏蔽材料。含少量钨的镶牙合金可用于牙科修补术上。使用碳化钨作为牙科上的切割刀具，可使牙钻动力装置简单，速度加快。另外，在紫外线机械和恒温医疗仪器上也采用了金属钨作为电接触点。

1.9　钨的应用发展趋势

目前，世界钨的总需求量有一定的增长，钨矿产量有增加的趋势。但由于钨成本有所提高，看来钨的增长速度较缓慢。在长时期内，钨的增长还将取决于薄板和加工成形钨工艺的发展。今后钨的主要应用部门仍为钢铁、硬质合金及宇航工业等方面。其中碳化钨生产仍将占钨总消耗量的40% ~ 45%左右。

美国碳化钨的用量有增长的趋势，其新用途主要用作磨损部件，在娱乐及体育运动器械方面也有应用。碳化钨的另一新用途是用于生产成型钢。在生产现代工具和军用器械材料中，碳化钨仍占着重要的地位。

随着碳化钨的新用途不断扩大，碳化钨工业也有发展的趋向。钨粉是生产各种不同类型硬质合金的主要原料，目前世界各国对于提高钨材料的使用效率，以及采用先进的工艺方法以获得高纯的钨酐（三氧化钨）颇为关注。瑞典的某一公司成立了一个专门研究碳化钨的研究所，该公司所采用的钨酐纯度为 99.998%。

近年来，国外某些公司对制取碳化钨粉的新方法也给予了极大的注意，美国某公司研究了制造 0.01 μm 左右的碳化钨超细粉末工业方法，其产品已获得了广泛的应用。从美国情况来看，其碳化钨硬质合金的生产有扩大的可能，它建立了比欧洲其他国家较完善的设备。据称，在今后 20 年内，碳化钨硬质合金生产的平均年增长率（6%）将维持不变。

在宇航工业中，金属钨及钨基合金今后仍将作为耐高温

结构材料使用。钨在快中子反应堆、飞机发动机、导弹和宇宙飞行器以及火箭发动机和火箭管等方面的应用也将有所增加。

随着宇航工业和原子能工业的发展，对钨和钨合金的研制和使用将进一步受到重视。钨的研究重点是研制抗氧化的钨涂层以及发展新的钨合金，钙、锶、钐和镧系都是有发展前途的高温涂层，目前钨的最佳涂层为硅－钨涂层材料。

由于金属钨在室温时难以成形，因而研制掺入其他元素组成钨基合金，使之易于加工。已经研制成功并正在研制的有：75W－25Re，70W－30Re 和 FS－21（85W－15Ag）渗银多孔钨基合金等。已开始工业生产并仍继续研究改进的有TD钨（将粒度不小于1 μm的氧化铁均匀地弥散在钨基体中）及其他钨铌，钨铪，钨锆等新合金。在钨中添加铼可改善其高温性能和室温延性，但铼的价格较贵，目前正考虑用原子反应堆产生的废原子核裂变物作为铼的取代物。

在材料工艺的研制中，钨丝作为复合材料增强纤维的趋势也正在增长。在基体材料中加入长（或短）的钨纤维能够有效地增加材料的比强度。美国已将钨合金纤维－高温合金复合材料的研究作为今后的一项长期研究计划。美国某研究所使用了钨丝纤维作为耐氧化性好而强度差的铌合金的增强材料，现已研究出一种较有发展前途的 WAZ－20 高温钨合金。

由于世界钨矿资源较为贫乏，因此随着科学技术的发展以及对钨需求量的增长，今后在大力开发钨矿资源，研究处理低品位矿及复杂矿，并通过改进采矿和加工工艺，提高产品质量和减低成本等方面也将会有新的发展。

2 钼的应用

钼的应用领域主要是冶金、电了和电工材料、航空和宇航工业及化学工业等。

在工业发达国家，钼主要用于钢铁工业。在国外钼消费量与钢产量有一定的比例关系，例如美国钼消费量约为钢产量的0.02%～0.03%，国外钼消费总量平均约为国外钢产量的0.014%～0.016%。西方发达国家钼的供给与消费状况及日本钼制品出库量分别见表8.6-8和表8.6-9。在钼的消费中又以工业三氧化钼的形式为主（表8.6-10），生产合金钢时，也主要以工业三氧化钼和碳质还原剂直接加入钢液，因为用三氧化钼直接炼钢比用钼铁便宜15%左右。

表8.6-8 西方国家钼的供给与消费状况 万吨

年份	1999	2000	2001	2002
供给	10.80	12.00	11.03	11.76
消费	10.35	11.84	11.26	12.55

表8.6-9 日本钼制品的出库量 kg

钼制品	2002年上半年	2002年下半年	2003年上半年
Mo粉			
硬质工具用	2 082	2 832	3 020
其他	68 309	56 380	82 137
粉末合计	70 391	59 212	85 157
Mo制品			
照明用	45 399	50 073	46 464
电子用	35 812	35 158	43 019
半导体用	38 289	42 904	24 256
结构用	9 031	15 911	13 419
炉用部件	8 382	12 451	11 332
其他	43 025	48 999	53 167
Mo制品合计	179 938	205 496	191 657

表8.6-10 美国各种钼半成品使用比例 %

半成品	MoO_3（工业纯）	钼铁	其他
碳素钢	83.0	16.3	0.7
不锈钢、耐热钢	77.1	21.0	1.9
合金钢	92.3	7.5	0.2
高强度钢	80.2	18.2	1.6
电磁钢	98.8	1.2	0
工具钢	73.1	26.2	0.7
铸件	45.1	13.1	41.8
其他合金	8.6	77.8	13.6
粉冶制品	—	—	100
化学制品	65.1	0.3	34.6
其他	19.6	10.3	70.1
全国平均	71.4	17.6	11.0

2.1 冶金工业

2.1.1 钢铁

钼的主要用途是生产各种类型的钢种和合金。在结构钢、弹簧钢、轴承钢、工具钢、不锈耐酸钢、耐热钢和磁钢等一系列钢中加入钼（主要以钼铁，氧化钼和钼酸钙的形式添加）就能显著改善它们的性能。钼可以提高钢的淬透性，韧性和热强性，增大二次硬化后的回火软化阻力，防止回火脆性，并能提高固溶体硬化后的常温，高温强度以及剩磁和矫顽力。含钼的钢在一般温度或高温下均具有较大的强度和良好的抗蠕变性能，并容易经受热处理。钼还能提高钢对某些介质中的抗腐蚀性以及防止点蚀倾向，并能阻止钢晶粒生长，生成很薄的均匀结构，从而提高了钢的塑性。在铸铁中加入钼可以提高铸件的强度和耐磨性。在国外，80%以上的钼用于钢铁工业。

1）结构钢和弹簧钢 含钼的结构钢和弹簧钢主要用于大断面齿轮、轴和汽轮发电机转子等重要机器的部件。在这些钢中，钼能够提高钢的淬透性，使较大断面的机器部件淬深淬透。在含有导致回火脆性元素的钢中能防止和减低钢的回火脆化倾向，提高钢的回火性或回火稳定性，使机器部件可以在较高的温度下回火，从而有效地消除或降低其中的残余应力，提高其塑性。

在渗碳结构钢中，钼可以减低碳化物在晶界上形成连续网状的倾向以及相对地增加表面层的耐磨性。

在渗氮结构钢中，钼可以避免渗氮过程中产生回火脆性，并且使钢材具有良好的耐热性和较好的耐磨性。

含钼的弹簧钢可用于制造承受重载荷的大尺寸螺旋弹簧，扁弹簧和耐热弹簧。

2）轴承钢和工具钢 含钼的无铬轴承钢适于作方型轴承、钢球和滚珠。钼能提高钢的回火稳定性和防止回火脆性，增强锻模钢的淬透性，使锻模保持比较稳定的硬度，以增加抗变形、开裂和磨损等性能。这一类钢可用于制造大中型锻模、热锻模、热冲模和热切削工具。

在冷作模具和刃具钢中，钼能改善其韧性，可用于制造滚丝模、冷剪切刀片、拉丝模和冷石墨模具。

含钼的高速钢具有比一般高速钢好的耐磨性，大的回火硬度和红硬性，可用作加工不锈钢，耐热合金及高强度钢等材料。

钼在工具钢和高速钢中的含量一般为1%～10%。

3）不锈耐酸钢　添加钼能进一步提高耐酸不锈钢的耐有机酸（如蚁酸、醋酸和草酸等）及过氧化氢、硫酸、酸性染料和漂白粉液的耐蚀能力。一些材料在含氯化物溶液中常会出现点腐蚀，含钼不锈钢在很大程度上能减缓或抑制这种腐蚀。

往镍铬不锈钢中加入2.5%～3%Mo，可大大提高钢的耐蚀能力。含1%～4%Mo、18%～24%Cr的铁素体不锈钢，其性能和18%Cr、10%Ni的不锈钢相近，但前者成本较后者低。添加2%～3%Mo的奥氏体不锈钢可以防止其晶间腐蚀，并提高其焊接性和高温强度。

4）高强度低合金钢　含0.05%C、1.6%Mn、0.05%Si、0.06%Nb和0.25%Mo的合金钢具有高的韧性和良好的焊接性能，主要用于制造大直径（ϕ1.2～1.4 m）的输油和输气管。

5）耐热钢和磁钢　钼是提高珠光体钢热强性最有效的合金元素。一系列二元和多元的含钼球光体钢已广泛用来制造动力、石油和化工等设备。钼还能提高耐热钢在高温下的松弛稳定性，钼均能提高马氏体和奥氏体钢的热强性。

钼在永磁钢中的作用和钨相似。含钼的磁钢具有较大的矫顽力和剩余磁感，例如，含C、Cr 9、Mo2钢的磁性比不含钼的铬钢强。

在合金钢中添加少量的钼可以提高屈服强度和中温力学性能，增强钢的持久强度和蠕变极限，并能使钢的强度和硬度均匀。

钼还能阻止珠光体中碳化物的球化，以提高钢的耐热性和抗氢腐蚀能力，这种钢材适用于制造锅炉和石油工业用的中温高压单层容器。

耐热钢一般含1%～5%Mo。含钼的铸锻钢可以防止其石墨化，并能提高钢的强度和韧性。

6）铁合金　目前，已采用钼生产铁合金。钼能使灰口铁的晶粒细化，并可以改善灰口铁在高温下的各种性质，提高其耐磨性。在超合金的铬钼白口铁中，钼具有显著的作用，改善了合金的性能。

2.1.2 有色金属合金

钼是有色金属合金的重要元素，能显著提高金属的热强度和耐腐蚀性。

1）镍基合金　添加15～30%Mo可大为提高镍基合金的耐腐蚀性能，尤其能大大提高其在非氧化介质中（例如在氯酸中）的耐腐蚀性能。含18%Mo和18%Cr的镍基合金在1 093℃时仍具有一定的强度，这种合金对氧化和非氧化介质的耐腐蚀性能也很好。添加3%～10%Mo能显著提高镍基超合金的热强度。

2）钼铼合金　用含50%Mo和50%Re的钼铼合金制成的无缝合金管具有良好的高温性能。这种合金管可在接近其熔点的温度下使用，可用作热电偶的外套，电子管中阴极支架、环和栅极等部件。

3）钼基合金　含0.5%Ti和0.08%Zr的钼基合金（TZM）是一种优良的高强度材料，它具有良好的耐热疲劳和耐热裂性能。这种钼基合金铆头的使用寿命比高速钢铆头提高7～20倍，比硬质合金铆头提高5倍。用这种合金棒作穿孔顶头可以提高生产率并节省钢材。

金属钼也是活塞和钛基合金的添加元素。

2.1.3 金属加工

钼具有加工性能稳定、熔点高、高温强度和硬度大、热导率较好和膨胀系数较小等特点，这些特点使钼及其合金适于作金属加工的工具。

1）钼基合金（TZM）铸模型芯材料　这种钼基合金可用于铸造铝和铝合金、铜及铜合金、铅合金和铼合金等材料的铸模型芯，寿命超过标准热加工钢的5倍。

2）钼基合金锻模　美国某厂家制造了目前最重的TZM合金锻模，模重1.4 t，直径为419 mm，长为1 016 mm，这种模坯用粉末冶金法制成，可用作等温锻造的锻模。

3）钼基合金中心模顶针　这种中心模顶针不会产生热断裂，当钼中心顶针经过8 000件黄铜刷把柄（用于大电子管中）挤压操作后并没有损坏。而H21工具钢经过同样条件操作后发现在数处出现热断裂，并且经过2 000次操作后还必须重新更换新的中心顶针。因此，采用钼中心顶针既可降低成本，又进一步提高了生产效率。另外，由于钼的硬度大，延伸率好，因此，在操作过程中不会出现脱磷或偏转等现象，使加工件的粗糙度和精度有很大的提高。

4）过滤液态金属的钼筛　由25.4×10^{-4} m厚的钼板制成的钼筛子的高温强度和良好的耐液态金屑的腐蚀性能，适用于生产铝铬、铜铍、铜镀镍、锰青铜和铝青铜等合金铸件，并可得到含杂质较少的铜基合金铸件。

5）钼基合金挤压模　在热加工工具方面，常用钼基合金来制造压模镦锻冲击机以及穿孔机端头和挤压模。由于在挤压模表面所形成的氧化钼薄层具有很大的热硬度和良好的润滑性，因此，其使用寿命较长。

2.2 电子和电工材料

钼具有良好的导热性和导电性，在高温下钼具有很高的力学性能，与钨相比较，钼易于加工。因此钼在电子工业方面有着广泛的用途。

2.2.1 电子管

金属钼可用来制造放大器、发射管、高压整流器和气体放电器中的各种元件、阴极、阴极支柱、电流引线、磁控管的“端帽”和包覆零件以及各种不同形状的电极等。

用金属钼作成的重载荷下承受急剧加热的大型电极和栅极的性能特别好。钼薄板可用作振荡管和真空整流器等部件，例如阳极、隧道等，此外，金属钼板也可作为X光管中的对阴极。

薄板状的钼阳极和网状的钼阳极都是电子管元件的适宜材料。无缝钼管可作为阴极和灯丝的支柱。直径较小的金属钼丝广泛地用作线圈形钨丝缠绕的心轴。在大电流的整流管中，硅片衬垫的两侧也采用了金属钼。

敷涂锆涂层的钼阳极可在1 000℃的大功率接收和转换装置内使用。在大功率管内，钼包套可经常用来减少电子放射，以及避免任何氧化物在密封过程中形成。

2.2.2 加热元件和结构

高温电炉是电子工业和其他部门所需的重要设备之一。作为高温电炉重要部件的电阻发热材料就要求能承受很高的温度。由于钼的熔点高，因此在保护气氛下可采用钼作为电炉的加热元件。

用钼作加热元件的高温加热炉有如下优点：其工作温度约达1 200～1 700℃；成本较便宜，以及炉子的使用寿命也较长。

二硅化钼在1 700℃温度以下具有稳定的抗氧化能力，因而可作为在空气中操作的高温电炉加热器材料。二硅化钼加热元件是通过粉末冶金法，然后再经过挤压成直径为6 mm或9 mm，并弯曲成所需要的各种形状。其相应的端头部分直径为13 mm和17 mm。然后，在氩气保护中两部分通以强电流，这种加热元件在1 700℃以下是非常稳定的。

二硅化钼特别适用于氧化性气氛或其他工业用隧道电炉

的加热元件材料。这种电炉温度上限值达 1 650℃，超过了其他一切非贵金属或以碳化硅为基体材料制成的加热元件电炉。经高温氧化后，二氧化硅析出到表面与空气隔绝，因而二硅化钼具有独特的抗氧化能力。在室温下二硅化钼具有良好的抗弯和抗拉强度，高于 350℃时还具有一定的延展性。此外，二硅化钼元件在同一炉体中可以新旧同时并联或串联使用。

"U"形二硅化钼加热元件以炉顶悬吊安装使用最为理想。据报道，二硅化钼是一种取代碳硅棒发热元件的理想材料，目前在各个方面都已经开始使用，效果很好。

在高温电炉中可使用钼板来减少热辐射的损失。高温高频率感应器的敏感器也经常采钼板或钼管制成。直径为 0.76～1.52 mm 的金属钼丝可以在 1 370～1 700℃温度范围内使用。直径为 63.5～12.7 mm 的钼棒在电炉中可以以直的或其他形状使用。

金属钼除了作为高温电炉中的加热元件外，还可以作为加热炉的其他结构材料。钼丝或钼带电阻器可用于氢气，惰性气体气氛的电炉中。钼及其合金还可作为炉内的隔板、衬里、托盘以及其他部件等。

2.2.3 半导体器件

在半导体中，钼盘片可与半导体硅片焊接在一起用于自动转换器中的小整流器上，并具有良好的支承作用。在大功率二极管中，钼盘片可作为硅片的支座。使用这种钼片可避免其他难熔金属所遇到的问题，另外还能增强二极管的性能。

由于钼具有较小的膨胀系数，并且能与半导体材料的膨胀系数相吻合，以及其导热性也好，所以可加工成薄而小的零件，用作半导体装置中的吸热片。

多年来，在薄膜集成电路中，钼用作导体和扩散势垒。在稀土金属氧化物半导体器件（RMOS）中，高纯钼可作自调选通材料。在许多这类应用中，钼薄膜是通过真空蒸发制成的。伦敦材料研究公司采用电子束熔炼法制成的特高纯钼锭，以满足半导体器件方面的需要。该公司生产的金属用纯度为 99.999%。

2.2.4 其他

钼的熔点、硬度、导电率和导热率均比贵金属铂高，而且成本较便宜，因而可代替铂族金属在电触点方面的应用。这种由金属钼制成的触点在适宜的压力下仍具有良好的抗腐蚀性能和耐磨性能。

由于钼的磨损率低，因而可作为电弧腐蚀分解机上的电极。这种采用钼电极的机器可用于钻穿烧结的碳化物和磁性合金。此外，钼也可用作水银开关的电极，其优点是可以不通过与水银混合，而由水银稳定地将其润湿、并且还能抵抗电弧腐蚀。

在电子设备上，高纯钼可以通过火焰喷涂技术敷涂在基体材料上，作为导电、绝缘和半导体的涂层，这种导电涂层对需要高导电涂层的导电性合金瓦纳金属更为合适。

钼具有较大的弹性模量和良好的导电性能，因此可用作继电器中的传导弹簧。具有抗氧化表面的钼组合物也能够增强组合传导弹簧的高温性能。

由于钼具有小的膨胀系数，并且在陶瓷或玻璃的密封之后，其导电率仍然不变，因此密封的钼导体可以构成某些接连器。

金属钼还可以作为薄膜固态显微电路中的挠性衬底和触点，一般常用于太阳能电池中。在太阳电池中采用钼箔作衬底可以减小 80%的质量，并提高了挠性和韧性。

钼的导电和导热率稳定，因此钼盘片可用于制造硅片和铜柱槽之间的热膨胀缓冲器。

钼在电子工业和电工材料方面的主要用途见表 8.6-11。

表 8.6-11 钼加工品的用途

项 目	用 途	加工材
照明用	白炽电灯的灯丝支架	钼丝
	卤素灯，放电管密封材料，导线	钼丝、钼带
	钨灯丝用芯轴	钼丝
	增大光量的反射镜（汽车卤素灯用）	钼薄板
电子管用	发射电子管灯丝阳极、栅极	钼平板、钼圆筒
	振荡管和真空整流器的阳极、隧道等部件	钼薄板
	磁控管阴极及包覆零件	钼薄板、钼丝
	放电管阳极	钼片
	阴极和灯丝的支柱	无缝钼管
	X 射线管旋转阳极（对阴极）	钼板
	超高频管、高功率四极管、电视发射管、整流管、辅助电极、吸气架、阴极架、垫圈、铆钉等结构部件	钼丝、棒及抛光或电镀的钼丝等
	晶体管和整流器中硅板的垫盘	钼圆盘
薄膜制造装置	真空电镀、溅射等薄膜材料，容器、舟皿、加热器等	钼丝、钼板
电炉	高温炉发热体	钼丝、棒和板
	熔炼玻璃电炉电极	钼棒
	高温电炉隔热板	钼板
测定装置	热电偶	钼铼合金丝
	热电偶保护管	钼管
表面处理	堆焊、喷涂材料	钼丝
其他	临界等离子试验装置的固定限位器材料	钼板
	核聚变试验材料	钼细管
	氧化铀烧结用舟皿	钼板
	难熔金属熔炼坩埚	钼板
	半导体器件如薄膜集成电路和自调选通材料	高纯钼、钼薄膜

2.3 航空和宇航工业

难熔稀有金属是宇航工业中不可缺少的重要材料，随着航空和宇航技术的不断发展，人们对于作为耐高温部件的难熔金属又给予了一定的重视，并进行了一系列的研究工作。钼的熔点较高，钼基合金在高温下具有优异的力学性能和其他良好的物理性能。在宇航工业中，钼及其合金都能用作耐高温部件。在 1 000～1 650℃的范围内用作飞机的喷气发动机的燃气轮叶片、导向叶片、喷嘴、鼻锥、冲击发动机喷管、火焰导向器及燃烧室等。还可作为宇宙飞行器的蒙皮、喷管、火焰挡板和翼面等耐高温部件。

2.3.1 发动机

在液体火箭发动机方面，曾经研究过将难熔金属用于运

载火箭末级液体发动机上。当火焰温度不超过 1 650℃时可采用钼基合金。美国通用电气公司曾采用涂有硅化物涂层的钼作为耐高温部件。将硅扩散到金属表面能提高钼的高温抗氧化性能，这种硅化钼在 1 427℃温度下使用几百个小时而没有受到损坏（没有保护层的钼在空气中加热至 704℃时，就开始氧化）。这种硅化物涂层的钼可作为燃气涡轮机中的高温部件、喷气发动机和液体或气体燃料火箭发动机的结构材料。

在雷蒂米克火箭发动机的燃烧室衬里上安装有泡沫钼套环（密度为 30%），使用这种泡沫钼套环可使发动机不需要小型的再生冷却发动机装置。

2.3.2 宇宙飞行器

钼和钼基合金在宇航飞行器方面主要用作耐高温部件。当宇宙飞船返回地球经过大气层时，飞船的机翼前缘受到 1 482 ~ 1 648.8℃的高温。铌合金在 1 426.6℃以上就不能使用。带有涂层的钼可承受这一高温，因而可作为飞船机翼前缘的材料。美国麦唐纳飞机公司曾使用 1.0 mm 厚的 Mo – 0.5Ti 合金板加工成 9 个 152 mm 长的机翼前缘部件，这些部件上涂有铬合金（W – 2）涂层。

在阿波罗宇宙飞船中，服务段的燃烧室和发动机的喷管都是用钼制成的，这种钼涂有二硅化钼涂层。在正常情况下，燃烧室和喷管喉部的稳定温度为 1 620℃。由于这些发动机曝露在外面，辐射可以起冷却的作用。

钼和钼基合金还可用作飞行器的翼面、鼻锥以及蒙皮等部件，采用较多的是带有涂层的 TZM 钼基合金。TZM 钼基合金在 1 400 ~ 1 650℃温度范围具有较高的强度和比强度。

美国阿塞特飞船上采用了敷涂硅化物涂层的钼框架。在一次试验中使用敷涂硅硼（W – 3）涂层的 TZM 钼基合金制成飞船的结构部件，这种制件能经受 1 704.4℃的高温，在此温度下能维持 20 h 之久。据称，在第一个阿塞特宇宙飞行器上所用的钼合金总质量为 45.7 kg。

在阿塞特计划中，美国空军动力试验室又试验发射了一个 ASV – 3 飞行器。在此飞行器上使用了敷涂特殊合金涂层的钼基合金。带有这种涂层的钼合金可在 1 648.8℃下使用。据称，这种飞行器可重复使用。

钼还可以制成重返大气层飞行器的前挡热板。美国纽约的某一兵工厂曾采用旋压法把金属钼板旋压成这种鼻锥。采用钼鼻锥可以承受重返大气层时的强度。

美国某某电气公司采用粉末冶金法制造的钼基合金可用作火箭喷管、方向盘的操纵装置、返航器机翼前的部件以及发动机的汽缸。

美国苏尔文尼亚电气公司制成的 MT – 104 钼基合金棒材和线材，这些棒线材可用作宇宙航行中的编织元件、导线、紧固件以及支架结构等。这种钼基合金棒和线的高温强度比纯钼高 6 倍。

2.4 化学工业

在化学工业中，金属钼和钼基合金主要应用在：①作为在恶劣环境中的操作部件和结构材料；②不锈钢和其他用于化工设备中的合金材料的添加元素；③用作材料的涂层和催化剂、颜料及润滑剂等。

2.4.1 化工设备及材料

在化学工业中，金属钼及其合金可作为接触熔融玻璃和熔融的盐类、高温化学试剂以及液态金属的有关部件和设备。

钼对诸如氢氟酸、硝酸和硫酸等腐蚀性溶液具有很好的耐腐蚀作用。钼可用作硫酸的热交换器材料。钼对于冷的或热的盐酸也有良好的耐腐蚀性能。钼的导热率较大，与一般镍基合金相比较，钼及其合金具有更好的热转换性能。

在碱性腐蚀的环境中，钼具有抗碱腐蚀以及承受高温的性能。例如，钼的耐熔融玻璃（一种氧化物或难熔性碱）腐蚀性极好，并已用作电子玻璃熔融炉的电极和其他熔融玻璃的设备。

钼也具有良好的耐卤素腐蚀性能。454 ~ 760℃时，干燥的溴对钼没有作用。232℃时，钼对干燥的氯气也有耐腐蚀性能。271℃和 449℃时，钼也有一定的耐碘腐蚀能力。

由于钼及其合金具有耐液态金属腐蚀的性能，因此它们在熔化铝和铜合金铸模的应用中已超过了工具钢。对于 1 093℃的铅，1 430℃的铋，999℃的锂，599℃的汞和 899℃的钠和钾，钼及其合金都具有很好的耐腐蚀性能。在液态金属的作业中，盛放液态金属的容器不仅需要考虑到其抗腐蚀性能，而且还涉及到热转换，高温强度以及比强度等性能。在这种应用中，钼被认为是一种比较理想的材料。

低合金和钼基合金具有与金属相同的耐腐蚀性能。例如，含 30%W 的钼基合金可用于熔融的锌精炼及其作业中的耐磨和耐腐蚀材料，并且对某些介质的耐蚀性比纯钼更好。

一般来说，金属钼仅限于在某些合金或其他低价格材料不适用的情况下才使用。在化学工业中经常采用含钼的不锈钢和合金材料来制造设备和部件。例如，含 18%Cr 和 8%Ni 的钼合金不锈钢，含 2% ~ 3%Mo 的 316 型和 316L 型不锈钢等材料。钼铜合金是一种耐酸腐蚀和通过沉淀硬化提高其强度的化工设备材料。另外，还有包括哈斯特劳依合金的含钼铌镍基合金，以及铸造类和可锻类的钼钢型合金，这些都是化工设备和部件的有用材料。

316 型（18 – 8 级的奥氏体含钼不锈钢）钢在化工中的用途很广泛。在制药工业中，几乎所有与制品接触的部件一般都选用这类材料。由于这种含钼不锈钢的耐腐蚀，因此能保证制品的纯度。此外，这种含钼不锈钢还可用作斯坦米卡勃、孟蒂卡提尼和印凡太尿素合成工艺中加热器的内部结构。而一般不含钼的不锈钢就不适作这种用途。

2.4.2 涂层

钼具有良好的耐腐蚀性能和抗磨损性能，是某些化工设备和部件的适当涂层材料。

在铬镍钛钼上敷涂钼涂层后（采用点焊敷涂），在 10% 的盐酸和 80% 的硫酸中进行了试验。结果表明，基体材料的抗腐蚀性与抗疲劳性能均有很大的提高。

采用高温熔融盐浴电镀钼涂层可制成耐高温、耐腐蚀以及具有良好承受表面的制件，可用作化工中的真空管材料和液态金属系统中的部件。

钼涂料还可以代替铬涂料应用在易磨损部件上。敷涂钼涂层的活塞环可减少其磨损率，延长使用寿命，并且能经受得住穿孔磨光、畸变和过热的作用。由于钼涂层的活塞环表面是多孔的，因而能将油膜带到顶部予以润滑以及提供了良好的压力密封。钼涂层的颗粒的维氏硬度为 1 076HV，硬铬仅为 925HV。此外，钼涂层的活塞环在机器操作中具有冷却作用，延长了使用寿命。

2.4.3 催化剂

钼的化合物可以作为催化剂和其他催化剂的活化剂。在氧化—还原反应（例如用氮和氢合成氨），有机合成反应（例如氢化裂化作用，烷基化和石油馏分的重整等）和有机裂化反应（例如丙酮裂化烯酮）等过程中，钼的化合物均可作为催化剂使用。

钼是消除原油中的硫和汽油中的铅化物的催化剂。尤其在汽油和天然气的反应过程中，硫对其他许多催化剂都有不利的影响，而钼的化合物能够起到很好的催化作用。目前，钼的化合物能作为烯属聚合作用的催化剂。从丙烯，空气和氨中制取丙烯腈的索希尔（Sohio）工艺就是以铋磷钼酸盐催

化剂为基础的。据报道，大部分的丙烯腈将采用此工艺制取。在生产甲醛，丙烯醛和链烯的歧化过程中也采用了钼的化合物催化剂。

2.4.4 润滑剂

钼的化合物可作为机件的润滑剂。新型的二硫化钼固体润滑剂被称为“润滑之王”。二硫化钼润滑剂具有大的抗压强度和耐磨性，以及优异的附着性和润滑性，在高温、高转速、高压，超低温和高真空的情况下，仍能正常地进行操作。

二硫化钼润滑剂可呈粉剂、油剂、油套、润滑脂、水剂、糊剂以及蜡笔和轴瓦轴套等多种形态，根据不同部件的使用要求可选择不同的使用状态。

二硫化钼润滑剂的黏附能力比石墨更大，并能生成一种固体薄膜，这种薄膜在极高压力下具有稳定性和黏附性强的特点。机件在高速或低速运转时，这种润滑剂在 6.9 t/cm^2 的支承压力下不会产生破损现象。

在国内外二硫化钼润滑剂都已得到了广泛的应用，并具有优异的使用效果。采用二硫化钼作为机件运转部件的润滑剂可以节约大量的润滑油脂、汽油和电力，消除设备的漏油现象，降低机器的运转速度和改善运转状况，对于延长设备的使用寿命以及减轻机械维修人员的劳动强度、节省劳动力等方面都具有一定的意义。

2.4.5 试剂

钼的化合物可以广泛地作为实验室试剂。虽然其用量不多，但应用范围很广泛。在实验室使用的钼化合物试剂主要有三氧化钼，85%钼酸，钼酸氨，磷钼酸和钼酸钠。

钼试剂主要用于磷、硅和砷的分析，试验和确定。其中用得比较广泛的为钼酸盐和磷酸钼，这两种盐特别适用于有机和生物材料的检验。

2.4.6 颜料

钼的化合物在颜料方面的应用可分为下列三类。

1）钼酸盐作为颜料的原料。例如钼橙色就是由钼酸盐、硫酸盐和铅的铬酸盐所组成的复合染料。从化学方面来讲，最简单的成色化合物包括了钼和钼橙色，这些色料由铅的铬酸盐和钼酸盐共沉淀而形成的。

2）钼的化合物可用手工和染色的方法使兽皮染色。可溶性钼酸盐与某些有机化合物可制成某些兽皮纤维的染料。通过选用不同的有机化合物便可以得到所需要的颜色。采用一种经两次洗浴的工艺就能非常快地使纤维染上颜色。用氨基和氢基的芳族化合物便可制得清晰和持久的红－棕橙色。有些基本的染料和酸性染料都可以从钼酸盐中析出。钼淀色料的密度较小，吸收油的能力较大，强度大，研磨也较容易。这种色料可用于油墨，搪瓷，橡胶，涂料等方面。

3）钼的化合物作为媒染剂。钼主要以氨化合物和钼酸氢的形式用作触媒，可用作重油直接脱媒。钼酸钠也可作为催染剂和黄色剂。白色钼化合物可作为防腐颜料。红钼是无机颜料中典型的红色颜料。

2.5 玻璃陶瓷

金属钼具有高的熔点并能耐熔融玻璃的腐蚀。在玻璃工业中，钼能够代替铂族贵金属的某些用途。

在玻璃熔融电炉中经常使用钼电极加热元件。直径为 25.4～152.4 mm，长度为 1.8 m 的金属钼棒一般被安置在熔融玻璃水平面以下的玻璃箱之侧边。某些较大直径的钼电极也可置于底部。也有一些钼电极是由二个或更多的钼板用钼螺栓和钼铆钉连接在一起，安置在熔融玻璃底部并且接近侧边的位置，一般以环状置放，采用这种钼电极可减少投资增加产量。由于钼电极能使炉子的温度均匀，所以既能提高产品的质量，又能延长炉子的使用寿命。用钼棒可将熔融玻璃中的氧化物杂质除掉而不使玻璃着色。

钼棒还可以用来搅拌熔融玻璃，使其不产生气泡从而可进一步提高玻璃的质量。在玻璃工业中，钼还可用作某些设备的结构部件，如进料装置、模具和炉子的衬里等。

金属钼也是一种能与热膨胀系数小的耐热玻璃进行密封的材料。

根据氧化钼中氧含量的不同，可以使磷酸盐玻璃着色成绿色、青色和紫色。

在透明玻璃瓶着色设计中，铅－钼酸盐作为染色混合物起着很好的作用。这种染色具有紧密的黏附性，并能抗磨损、洗涤和消毒等破坏性操作。

2.6 农业

钼酸铵、钼酸钠、三氧化钼，经过锻烧后的辉钼矿以及含钼的工业废料都可用作肥料。植物需要的钼量虽然很少，但却是植物组织的必要组分并起着非常重要的作用。施加钼肥能促使植物吸收所需的养份和提高农作物的产量。钼能使固氮菌的固氮能力提高几十至几百倍，并提高叶绿素和维生素 C 的含量，增强植物的抗病、抗旱和抗寒能力以及促进植物发育以使之提早成熟。

一般可采用易溶的钼酸铵和钼酸钠浸种和拌种，将各种钼肥施在地里或作为追肥等。

钼肥对促进豆科作物生长特别有效，一般可提高产量 19%～30%。前苏联的应用表明，施用钼肥使扁豆增产 27%；车轴草增产 36%；蕃茄增产 75%；甜菜增产 50.7% 和棉花增产 30%。大麻种籽经过钼肥处理后，其纤维产量增加 12%，种籽产量提高 23%，钼还能提高亚麻的油脂含量。

钼肥对水稻、小麦、荞麦、燕麦和玉米等起着促进生长作用，在砂质土壤地上每亩施用 130 g 左右的钼酸钠，小麦的亩产量可提高 146.5～233.5 kg。

经过多次研究和试验，证实钼肥对于桔子、苹果、李子、樱桃、香蕉和葡萄等果树的生长也起着一定的良好作用。

2.7 其他

1）钼的电子吸收截面小，并具有高持久强度，对燃料有一定的稳定性能以及抵抗液体金属腐蚀等特性，因此在原子能工业上有一定的用途。钼合金可用作气体冷却反应堆的燃料包套及释热元件，美国恩别雅尔斯克沸水反应堆的燃料就是 U－9%Mo 合金。

2）用于光学装置的钼酸钆晶体，适用于光学计算的记忆装置、光学通讯的发射和换向器件，也可用于光学快门和计算机内的调节。这种钼酸钆晶体具有压电及铁电性等特性。

3）二氧化钼在致密的高温气体和石油点火器设计中有着新的应用，二硅化钼对含硫的化合物或燃料油滴具有较好的耐腐蚀性能，并且也不受火焰中还原性气体的作用。采用这种材料构成的元件可以使点火器免除破裂，并且也不需要象高电压点火器那样绝缘。其使用寿命比铂合金灼热线圈或其他贵金属长。二硅化钼元件表面生成的二氧化硅可以保护材料不受氧化和化学腐蚀。

4）采用三价的硫酸双氧钼溶液可使牛皮鞣革。在 PH1.5～2.0 中可使皮革成为棕色。

5）在真空技术中，钼可以作为吸气剂的添加剂。含有 5%的钼、铝、铁和铜的吸气剂可吸收除氢外的所有气体。

2.8 钼的应用发展趋势

今后钼的最大消耗部门仍将是高强度低合金钢，据估

计，钼在这方面的用量平均每年增长30%。其次是超级合金和特种合金，估计钼在这方面的用量每年约增长10.5%。钼在结构合金钢和不锈钢方面的用量仍将占很大数量。

美国和加拿大联合研制的一种含适量钼的高强度低合金钢具有优异的性能，即使在低温时这种合金也仍具有突出的强度和韧性。据称，这种钼正被用来制造输送油类和气体的管子。目前，北美和欧洲的一些公司正在对此合金的应用作进一步的研究，并计划将其用作交通上的自动缓冲器以及新的重型汽车材料。

在高速钢中，钼和钼钨级钢比钨级钢更有发展前途。另外，由于金属钼的密度比较小，因而易于进行加工。近20年来，在生产高速钢的应用中钼已逐渐代替了钨。据报道，美国目前有90%以上高速钢的生产采用钼或钼—钨级型。

在化学工业方面的应用，随着人们对净化大气环境，减少空气污染的日益重视，钼化合物作为脱硫催化剂的应用也会增加。

钼酸盐作为无毒材料的涂料使人们感兴趣。以钼酸钠作为液态系统中的防腐剂还有待进一步研究。此外，作为农业肥料的钼肥以及其他化学制品的用量今后也必然有所增加。

在航空和宇航工业的应用中，当温度不超过1 650℃时可采用钼及其合金。由于新设计的火箭导弹等部件需耐更高温，所以近年来均以钨代替钼。由于金属钼具有其独特的性能，因此在宇航工业所用的材料中，钼作为重要的合金组成元素仍是不可缺少的。据报导，用作人造卫星结构材料的新型合金，用在火箭上的大量钢材，以及用在原子能气体冷却反应堆等的材料，不少是含有钼的。

由于钼在高温下极易氧化，有关钼的抗氧化问题还有待今后研究解决。目前研究解决的途径是：一是研制新的高温抗氧化涂层；二是研制抗氧化性能好的合金。

发展新型的钼基合金也是今后的重点课题之一。目前研究的目标是研制热强度和再结晶温度比TZM钼基合金更高的新型钼合金，已研制的有Mo-25W-0.1Zr和Mo-30W-1.25Ti-0.32Zr等合金。美国目前工业生产和应用的钼合金有Mo-0.5Ti，TZC（Mo-12.5Ti-0.2Zr-0.15C）和TZM（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C）。如能将钼基合金加工成薄片用于蜂窝结构，则可得到更广泛的用途。

从钼矿中提取金属钼的工艺流程新方法也将得到不断发展，以制取高纯度的金属钼。为了使钼制品得到更广泛地应用，对于钼的加工成形等工艺技术仍将进一步研究。

编写：杨刘晓（金堆城钼业公司）
王德志（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

参考文献

1　李震夏主编．世界有色金属材料成分与性能手册．北京：冶金工业出版社，1992

2　虞觉奇等．二元合金状态图集．上海：上海科技出版社，1987

3　工程材料实用手册编辑委员会编．工程材料实用手册．北京：中国标准出版社，2002

4　曾正明主编．机械工程材料手册：金属材料．北京：机械工业出版社，2003

5　吴莲莲主编．实用有色金属材料手册．北京：机械工业出版社，2002

6　中国标准出版社第二编辑室编．有色金属工业标准汇编．北京：中国标准出版社，2000

第 9 篇

硬 质 合 金

主 编 吴恩熙

主 审 赵慕岳

编 写 吴恩熙

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概 述

硬质合金是指元素周期表中Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族中的过渡元素（钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钨、钼）的碳化物和铁族元素（铁、钴、镍）及其他微量元素粉末采用粉末冶金技术烧结而成的硬质材料。

1914年德国人施律特尔（Schroter）为解决钨丝拉丝模具的质量问题，经过长期的探索研究后发现，将碳化钨渗入低熔点金属中就可制得硬度较高且具有一定韧性的产品。1923年他提出了采用WC粉末与少量铁族金属（Fe、Co、Ni）粉末混合，经压制后在氢气中1 300℃以上的温度下烧结新工艺，并获得了专利。按这种工艺生产的拉丝模具有很高的硬度和足够的强度，模具使用寿命比高速钢高十几倍。这一工艺是世界上最早的硬质合金生产工艺，并且为当今硬质合金生产的发展奠定了基础。1923年德国克虏伯（Krupp）公司购买了该专利进行硬质合金工业规模的生产，并以“维迪亚”（Widia）的商标将产品投放市场。与此同时，美国、奥地利、英国、前苏联、日本也相继研制和生产了硬质合金。1929年，一些国家为了解决钢材的加工问题，研制出了WC－TiC－Co硬质合金，成功地改善了合金加工钢材的性能，并推动了这类合金的迅速发展。

第二次世界大战期间，战争刺激了硬质合金工业的大发展。由于硬质合金具有高硬度、高耐磨性、耐高温等性能，它不仅适合制造武器本身（硬质合金穿甲弹头），而且对制造生产武器的工具也是极为重要的材料。为了加速军火生产，各国政府大量购买硬质合金，使硬质合金工业得到了极大的发展，世界硬质合金产量从战前的100 t多提高到3 000 t，同时开发出了含钽（铌）的硬质合金、无钨硬质合金，开辟了硬质合金应用新领域。20世纪50年代初，冶金、机械、电力和铁路等基础工业出现了大发展的局面，特别是世界钢和有色金属的产量急剧增长，钢和有色金属的加工都需要硬质合金。同时，世界汽车工业的迅速发展也需要大量的硬质合金，因此，硬质合金的应用领域迅速扩大，如矿山工业中使用的硬质合金钎头、钻头、截煤机齿；化工行业中的密封环、喷嘴等耐磨件；粉末冶金工业中的冲压模等。随着科学技术的不断发展，特别是电子、航空、军工工业中高新技术的迅猛发展，难加工材料不断出现，对硬质合金产品也提出了更高的要求。硬质合金工业已不仅仅只生产WC－Co和WC－TiC－Co合金，而且其中很大部分已经被WC－TaC（NbC）－Co硬质合金取代，与此同时还开发出了TiC－Ni－Mo无钨硬质合金、各类钢为黏结剂的钢结硬质合金、TiC基金属陶瓷等。进入70年代后，现代机械加工业对切削刀具用的硬质合金切削刀片的尺寸精度要求明显提高，同时对硬质合金模具尺寸精度要求达到微米级。为了适应难加工材料的加工及精密模具的制造，世界各主要生产厂都推出了超细硬质合金及涂层硬质合金新牌号，涂层硬质合金的出现很好地解决了硬质合金强度与硬度之间的矛盾，提高了硬质合金的强度和硬度，并使其切削速度成倍增长，明显提高工件的加工效率和生产率，因而在世界范围内得到了飞速发展。与此同时，硬质合金工业已延伸到非金属陶瓷和超硬材料领域。90年代后，硬质合金研究、生产领域对纳米、超细WC粉末、WC－Co复合粉的生产技术进行了大量的研究，并取得了显著的成绩。这一切都标志着硬质合金产品已成为工业中不可缺少的高技术产品。

1 硬质合金的基本性能

1.1 合金密度

密度是评定硬质合金性能的基本指标，硬质合金的密度范围在6.0～16.0 g/cm³之间。合金成分一定时，密度的大小可反应出硬质合金的组织结构，同一牌号、不同批号的硬质合金密度波动应不超过0.008 g/cm³。当合金中孔隙度较大或者有游离石墨出现时，合金密度低于理论值；而合金中出现脱碳相（η）时，合金密度高于理论值。WC－Co合金的密度随钴含量的增加而减小，WC－Ti－Co合金的密度随碳化钛和钴含量的增加而减小。

1.2 矫顽磁力

硬质合金中的黏结金属为铁磁性物质，因此使合金具有一定的磁性。生产实践中，常用矫顽磁力（H_C）控制合金组织。合金的矫顽磁力与钴含量及其分散程度有关，即随钴含量降低而升高。相同牌号合金的矫顽磁力与碳化钨晶粒大小有关，即随WC晶粒的减小而升高。当合金中出现非磁性相时（$\eta_1-Co_xY_yC_z$），此时合金中黏结金属含量相应减少，WC晶粒细化，合金的矫顽磁力增加。

1.3 磁饱和

合金磁饱和（Com）值只与合金钴含量有关，与WC晶粒大小无关，因此，磁饱和值可以用来鉴定合金成分及合金中是否存在非磁性相。由于合金磁饱和值与碳含量有关，实际生产中，应根据合金所需的使用性能来具体制定合金磁饱和的最佳范围。

1.4 硬度

硬度（HRA）是硬质合金的一项主要力学性能指标，一般在83.0～94.0HRA之间。合金中钴含量增加或者WC晶粒增大时合金硬度下降，碳化物晶粒越细，合金硬度越高。例如，$YG6_X$合金的硬度比YG6合金高1.5～2.0HRA。合金中出现脱碳相（η）时，硬度升高；合金中出现游离石墨时，硬度下降。由于碳化钛的硬度比碳化钨高，因此，WC－TiC－Co合金的硬度普遍高于WC－Co合金，并且随碳化钛含量的增加合金硬度升高。当合金使用温度提高时，合金的硬度急剧下降，如800℃时的硬度值只有常温下的50%。WC－TiC－Co合金中含有TiC－WC固溶体，使合金得到强化，减小了高温下的软化速度，因此高温强度高于WC－Co合金。

1.5 抗弯强度

抗弯强度（σ_b）与硬度一样是衡量硬质合金质量的一项重要指标，一般在1 300～4 000 MPa之间。影响合金抗弯强度的因素非常复杂，如合金碳含量、合金组织结构、WC晶粒大小等对合金抗弯强度均有明显的影响。当合金中钴含量在3%～25%之间时，抗弯强度随钴含量的增加而升高；低钴（10%以下）、粗晶粒合金的抗弯强度高于细晶粒合金的抗弯强度；而高钴（15%以上）细晶粒合金的抗弯强度大于粗晶合金；中钴合金（10%～15%）的抗弯曲强度对合金钴含量、WC晶粒大小及合金的碳含量的影响十分敏感，因此要制备高强度的中钴合金，必须根据生产工艺进行各项参数的最佳配合。超细合金（碳化钨晶粒小于0.6 μm）的抗弯强度远远高于钴含量相同的普通合金，而且合金还具有较高的硬度。与WC－Co合金相比，WC－TiC－Co合金的抗弯强度较低，但高温强度大于WC－Co合金。硬质合金的表面状况对合金抗弯强度有明显影响，在制造硬质合金工具时，应防止工具表面产生任何形式的裂纹。例如，因磨削而产生网状

裂纹的合金，其合金抗弯强度大约会降低50%；而经金刚石研磨表面后的合金，其合金抗弯强度可提高25%。常温下硬质合金的抗弯强度低于钢铁的抗弯强度，因此，在设计、制造和使用硬质合金工具时，需考虑这一因素。

1.6 抗压强度

抗压强度是表示合金抵抗压缩载荷的能力。硬质合金的抗压强度约为3 400～6 000 MPa，而淬火合金工具钢的抗压强度仅为2 500～2 600 MPa。WC－Co合金的抗压强度随钴含量的增加及WC晶粒的增大而减小，当合金中钴含量增加到5%时，合金抗压强度最大，继续增加钴含量，合金抗压强度下降。WC－TiC－Co合金的抗压强度低于WC－Co合金，并随碳化钛含量的增加而降低。

1.7 冲击韧度

冲击韧度是衡量矿用硬质合金及苛刻条件下断续切削刀具的一项重要指标。硬质合金属脆性材料，且其脆性几乎与使用温度无关。常温下淬火钢的冲击韧度为硬质合金的1～2倍，而退火钢的冲击韧度为硬质合金的9倍；高温下钢的冲击韧度为硬质合金的几百倍。所以，在镶焊硬质合金工具时，不允许对硬质合金刀片作冲击性的压紧，在运输硬质合金工具时，应注意避免使其互相碰撞或受到冲击，不然易使工具造成破坏。

硬质合金的冲击韧度随钴含量的增加和WC晶粒的增大而增加，粗晶粒WC－Co硬质合金的冲击韧度高于细晶粒合金的20%～30%。例如，粗晶粒YG8C合金的冲击韧度为3.5 J/cm²，而细晶粒的YG8合金的冲击韧度仅为2.5 J/cm²。

1.8 导热率

硬质合金的导热率随合金含钴量的增加而提高、随碳化钛含量的增加而降低。WC－Co硬质合金的导热率为58.8～88.2 W/（m·K），是高速钢导热率的1～2倍。WC－TiC－Co硬质合金的导热率仅为2.8～63.0 W/（m·K），而高钛含量的硬质合金如YT30、YT60的导热率则比高速钢低。在金属切削加工时，导热率这一性能具有特别重要的意义。众所周知，金属切削加工过程中所产生的热量传递给刀具、切削和被加工零件上，而热量的传递过程在很大程度上取决于刀具材料的导热率。当刀具材料的导热率很高时，绝大部分的热量传递给刀具；当刀具材料的导热率低时，绝大部分热量传递给切削材料，这对于切削加工的进行是有利的。由于WC－TiC－Co合金的导热率明显低于WC－Co合金，因此，在钢材的连续切削加工时一般均采用WC－TiC－Co合金，但切削加工耐热合金钢和高强度合金钢等难加工钢材时，则要采用具有较高强度的WC－Co合金。其主要原因在于加工这类钢材时，不仅要求刀具材料具有高的耐磨性，而且要具有足够的使用强度，以保证在钢材切削过程中硬质合金刀具不崩刃或颗粒脱落。各牌号硬质合金的导热率如表9.1-1所示。

表9.1-1 硬质合金的导热率

合金牌号	YG3，YG6，YG8，YG11，YG15	YT5	YT15	YT30	高速钢
导热率 /W·（m·K）$^{-1}$	58.8～88.2	63.0	3.72	2.10	2.16～2.94

1.9 线胀系数

WC－Co硬质合金的线胀系数低于高速钢、碳素钢和铜，并随合金中钴含量的增加而增加；WC－TiC－Co硬质合金的线胀系数比WC－Co硬质合金高，且随碳化钛含量的增加而略有增加，与高速钢相比仍然小得多。各主要牌号的硬质合金及高速钢W18Cr4V的线胀系数见表9.1-2。

表9.1-2 主要牌号硬质合金及高速钢W18Cr4V的线膨胀系数

合金牌号	W18Cr4C	YG6	YG8	YG15	YT5	YT15	YT14
平均线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	10.4～12.6	4.5	4.5	5.3	6.06	6.51	6.21

由于硬质合金的线胀系数较高速钢低一倍，在镶焊硬质合金刀具冷却时，内外层所受应力不同，表面层形成内向拉应力。因此，应采取措施消除这种内应力，否则，硬质合金刀片会产生裂纹或脱焊现象，造成硬质合金工具报废。

1.10 耐磨性

硬质合金的耐磨性比最好的高速钢高出15～20倍。因此，在金属切削加工中显示出良好的耐磨性，特别在钢材的连续切削加工过程中尤为显著。WC－TiC－Co合金在切削钢材过程中刀尖表面形成一层氧化钛薄膜，使切屑不易黏附在刀具表面，因而降低了切屑对硬质合金刀具的磨损，故其耐磨性较WC－Co合金高。所以，切削钢材时一般选用WC－TiC－Co合金。

由于硬质合金具有上述的诸多优良特性，使它在现代工具材料，耐磨材料，耐高温及耐腐蚀材料中占据重要地位，特别是它具有极高的高温硬度及优良的综合性能，在金属切削加工业中显示出极大的优越性。硬质合金工具与合金钢工具比较，主要优点如下。

1）大大提高工具使用寿命，切削刀具寿命提高5～80倍，量具寿命提高29～150倍，模具寿命提高50～100倍。

2）成倍、甚至成几十倍地提高金属切削速度，大大地提高了劳动生产率。

3）提高被加工零件的尺寸精度，减小表面粗糙度，符合机械化和自动化生产的要求。

4）可以加工高速钢难以加工的耐热合金、高温合金、钛合金、特硬铸铁等难加工材料。

5）可以制作某些耐腐蚀、耐高温的耐磨零件，提高了机械和仪器的使用寿命和精度。

2 硬质合金的分类

根据硬质合金的成分，可以将硬质合金分为六大类。

2.1 WC-Co（碳化钨基）硬质合金

这类合金的主要成分为碳化钨和钴，当合金作为切削工具和拉伸模具使用时亦可加入2%以下的其他碳化物（碳化钽、碳化铌、碳化钒），但并没有改变合金使用性能，故仍属于WC－Co硬质合金。这类合金与钴含量相同的其他硬质合金相比具有更高的抗弯强度、抗压强度、冲击韧度和弹性模量，较小的线胀系数，但是合金耐磨性比较差。这类合金按钴含量的高低又可分为低钴、中钴、高钴合金。低钴合金钴含量通常为3%～8%，制造的刀具可加工铸铁、有色金属、非金属和部分耐热合金、钛合金、不锈钢等难加工材料。同时亦可以制造各种拉丝模具、耐磨零件、高压容器，地质、石油工业中的钻头和截煤齿。中钴合金钴含量通常为10%～15%，主要用于中硬及硬岩石的冲击钻头和冲击载荷不高的冲压模具。高钴合金钴含量通常为20%～30%，主要用于冲击载荷较大的冷锻模和冲压模。

2.2 WC-TiC-Co（钨钴钛基）硬质合金

与WC－Co硬质合金比较，这类合金具有较高的抗氧化性能，切削工具在使用过程中形成“月牙洼”的倾向小。因

此，在高速切削难加工材料时刀具使用寿命较长，但该类合金的强度比 WC－Co 合金低。

这类合金按碳化钛的含量可分为低钛、中钛、和高钛合金。低钛合金碳化钛含量为 4%～6%、钴含量为 9%～15%，合金强度高，用于冲击载荷较大的碳钢和合金钢的粗切削加工（钢锭剥皮，有冲击载荷的切削等）。中钛合金碳化钛含量为 10%～20%、钴含量为 6%～8%，用于冲击载荷很小的碳钢和合金钢的切削加工。高钛合金碳化钛含量为 25%～40%、钴含量 4%～6%，该合金强度最低，用于小断面切削和无冲击载荷的碳钢和合金钢精切削。

2.3 WC-TiC-TaC（NbC）-Co 硬质合金

这类合金通常含碳化钛 5%～15%，碳化钽（碳化铌）2%～10%，钴含量为 5%～15%，其余为碳化钨。这类合金与钨钴钛基合金一样，主要用于钢材的切削加工，但有更好的高温抗氧化性和较好的抗热震性，因此刀具寿命较长。TiC＋TaC（NbC）含量小于 10% 的此类合金既可以加工钢材，又可以加工铸铁，但在加工钢材时刀具的耐磨性高于 WC－Co 合金。

2.4 TiC-Ni（碳化钛基）硬质合金

这类合金由碳化钛、金属镍和金属钼或碳化二钼组成。镍和钼的总含量通常为 20%～30%。主要用于钢材的精切削加工，甚至可以用于钢材的断续精加工切削，并且在切削速度变化较大时刀具仍具有较长的寿命。

2.5 钢结硬质合金

这类合金由碳化钨或碳化钛、碳素钢或合金钢组成。合金突出的特点是：由于该合金是以钢作为基体材料，而钢可以通过热处理改变其组织结构，从而获得不同的性能。因此，可以通过对钢结硬质合金进行热处理来改变合金的力学性能。退火后的钢结硬质合金硬度与高钴碳化钨基硬质合金的相同，但抗弯强度较低。退火后的钢结硬质合金可以进行各种切削加工，可制造成形状复杂的各类制品，在耐磨零件、耐腐蚀零件以及特殊刀具方面获得了很好的应用。

2.6 涂层硬质合金

在硬质合金基体表面通过物理、化学、等离子体等气相沉积法涂覆单层或多层碳化物、氮化物、氧化物等难熔硬质化合物，从而可大幅度提高硬质合金工具的性能和使用寿命。涂层硬质合金具有很高的室温和高温硬度，很好的抗氧化性、抗月牙洼磨损性能，较小的摩擦因数，被加工件表面粗糙度低，工具使用寿命长等一系列独特的优点。因此，这类合金发展极其迅速，合金品种、产量不断增加，应用范围不断扩大。

3 国内主要牌号硬质合金的成分及性能

国内主要牌号硬质合金的成分及性能见表 9.1-3。

表 9.1-3 国内主要牌号硬质合金成分与性能

合金牌号	化学成分（质量分数）/%							密度 /g·cm^{-3}	硬度 HRA	磁饱和/%	矫顽磁力 /kA·m^{-1}	抗弯强度 /MPa
	WC	TaC	NbC	Cr_2C_3	TiC	TiC＋TaC＋NbC	Co					
YG3	97						3	15.2	≥90.5	2.7	18	1 699
$YG3_x$	96.5	0.5					3	15.2	≥91.5	2.7	25.5	1 538
YG6	92.0	2					6	14.95	≥89.5	5.5	13.1	2 300
YG6X	93.5	0.5					6	15.0	≥91.5	5.4	22.5	2 180
YG6A	92	2					6	15.0	≥91.5	5.3	25	2 060
YG8	92						8	14.7	≥89.0	7.5	11.5	2 400
YG10	90						10	14.5	≥88.0	9.8	10.6	2 400
YG11	89						11	14.4	≥87.0	9.9	7.0	2 400
YG11C	89						11	14.3	≥86.5	10.2	7.4	2 866
YG12	88						12	14.2	≥88.0	11.6	8.28	2 600
YG15	85						15	14.0	≥86.5	14.0	7.5	2 700
YG15F	85						15	14.0	≥89.5	13.8	14.9	2 500
YG16C	84						16	13.8	≥84.0	14.4	5.4	2 800
YG20	80						20	13.5	≥85.5	18.6	7.8	2 800
YG20C	80						20	13.5	≥82.4	19.0	4.2	2 550
YG25	75						25	13.0	≥83.5	23.1	5.0	2 900
YL10.1	92						8	14.95	1 600HV	5.4	16.1	2 300
YL10.3	92						8	14.77	≥89.5	7.0	13.2	2 500
YD10.2	余量					6.5～10.5	5.5～6.5	12.9	1 800HV	5.6	24.1	1 500
YD15S	余量			0.5			10	12.8	1 600HV	5.8	17.2	1 430
YD20	余量					1.0～3.0	5.5～6.5	14.7	1 510HV	5.7	14.0	1 560
YK05	余量						4.5～6.0	14.9	1 440HV	5.6	12.4	1 600
YK10	余量	2					7.0～8.5	14.7	1 260HV	7.8	7.8	1 900
YK15	91						9	14.6	≥87.0	8.4	7.6	2 790
YK20	90						10	14.5	≥86.0	9.1	6.8	2 765
YK20.1	余量						9.0～10.5	14.5	1 210HV	9.0	7.2	2 040
YK25	89						10.2	14.5	≥86.5	9.4	7.1	2 700
YK30	余量						10.0～11.5	14.4	1 100HV	10.6	5.6	2 210
YC10	余量					33.0～38.0	9.0～10.0	10.3	1 600HV	8.9	10.3	1 320
YC20.1	余量					17.0～20.0	8.0～10.0	11.7	1 500HV	7.9	9.0	1 200
YC25S	余量					24.0～26.0	10.0～12.0	11.4	1 600HV	8.4	14.9	1 700

续表 9.1-3

合金牌号	化学成分（质量分数）/%							密度 /g·cm⁻³	硬度 HRA	磁饱和/%	矫顽磁力 /kA·m⁻¹	抗弯强度 /MPa
	WC	TaC	NbC	Cr_2C_3	TiC	TiC + TaC + NbC	Co					
YC30S	余量					18.5 ~ 22.5	9.5 ~ 10.5	12.9	1 570HV	8.8	14.3	1 760
YC40	余量					9.5 ~ 14.5	10.5 ~ 11.5	13.1	1 400HV	9.6	11.6	1 760
YS25	余量	9.0			6.0		9.0	13.0	≥90.5	8.1	15.0	1 950
YT05	余量		3.0		7.0		6.0	12.6	≥92.5	5.2	22.0	1 500
YT5	余量				6.0		9.0	12.9	≥90.5	8.8	12.0	2 000
YT14	余量				14.0		8.0	11.4	≥90.5	7.8	13.5	1 750
YT15	余量				16.0		6.0	12.5	≥91.5	6.1	11.2	1 600
YT30	余量				29.0		4.0	9.5	≥92.5	3.8	14.5	1 200
YW1	余量	4.0			6.0	1.0 ~ 3.0	6.0	13.2	≥91.5	6.1	18.0	1 750
YW2	余量	4.0			6.0		8.0	13.1	≥90.5	7.8	14.5	2 000
YW3	余量	9.0			7.0		6.0	12.9	≥92.0	5.8	17.0	1 700
YM10	余量	6.0			10.0		6.5	12.3	≥92.0	6.0	17.0	1 700

4 国际标准化组织（ISO）硬质合金的分类及代号

国际标准化组织将切削加工用硬质合金按合金使用性能分为三大类，并且用 P、M、K 字母表示。P 类合金用于加工长切屑的黑色金属，如碳钢、合金钢、耐热钢等，并以蓝色作为标志。M 类合金用于加工长切屑和短切屑的黑色或有色金属，并以黄色作为标志。K 类合金用于加工短切屑的黑色、有色及非金属材料，如铸铁、铝合金、铜合金、塑料等，以红色作为标志。在每大类合金中又分为若干小组，每组代号分别以分类代号加两位数来表示，如 P10、M10、K10。切削加工用硬质合金的主要类别和用途见表 9.1-4。

表 9.1-4 切削加工用硬质合金主要类别和用途分类

应用范围分类			用途分组			性能提高方向	
代号	被加工材料	颜色	代号	被加工材料	适应的加工条件	切削性能	合金性能
P	长切屑的黑色金属	蓝色	P01	钢、铸铁	高切削速度、小截面切削，无振动时的精车、精镗	↑切削速度 进给量↓	韧性↓ 耐磨性↑
			P10	钢、铸铁	高切削速度、中小截面切削，仿形车削、车螺纹和铣削		
P	长切屑的黑色金属	蓝色	P20	钢、铸铁可锻铸铁	中等切削速度和中等截面的车削、仿形车削和铣削、小截面的刨削	↑切削速度 进给量↓	韧性↓ 耐磨性↑
			P30	钢、铸铁可锻铸铁	中或低切削速度和中或大截面的车削、仿形车削、铣削、刨削		
			P40	钢、含砂眼和气孔的铸钢件	低切削速度、大切削角、大截面的车削、刨削和自动加工		
			P50	钢、含砂眼和气孔的中低强度钢	低切削速度、大切削角、大截面的车削、刨削和自动加工		
M	长切屑或短切屑的黑色金属和有色金属	黄色	M10	钢、铸钢、锰钢、灰口或合金铸铁	中或高切削速度、小或中等截面的车削	进给量↓ 切削速度↑	韧性↓ 耐磨性↑
			M20	钢、铸钢、奥氏体钢、灰口铸铁	中等切削速度、中等截面的车削、铣削		
			M30	钢、铸钢、奥氏体钢、高温合金	中等切削速度、中等或大截面的车削、铣削、刨削		
			M40	低碳低强度钢、有色金属	车削、切断，特别适于自动机床上的加工		
K	短切屑的黑色、有色金属及非金属材料	红色	K01	特硬灰口铸铁、淬硬钢、塑料、陶瓷	车削、精车、镗削、铣削、刨削	进给量↓ 切削速度↑	韧性↓ 耐磨性↑
			K10	硬灰口铸铁、可锻铸铁、淬硬钢、塑料、陶瓷	车削、镗削、铣削、刨削、拉削、刮削		
			K20	低硬度灰口铸铁、黄铜、铜、铝	用于要求硬质合金有高韧性的车削、镗削、铣削、刨削、拉削		
			K30	低硬度灰口铸铁、压缩木料	大切削角的车削、铣削、刨削、切槽加工		
			K40	软硬木有色金属	大切削角的车削、铣削、刨削		

5 国内各类用途硬质合金牌号的推荐

由于硬质合金用途广泛且牌号繁多，因此，必须按不同的用途来选择相应的硬质合金牌号，表9.1-5、表9.1-6、表9.1-7分别列出了各种用途硬质合金牌号的性能及推荐用途。

表9.1-5 硬质合金焊接刀片牌号的物理力学性能与用途推荐

ISO分类分组代号	硬质合金牌号		力学性能			推荐用途
	首选牌号	补充牌号	密度/g·cm⁻³	硬度 HRA	抗弯强度/MPa	
K05	YG3X		15.1	91.5	1 300	适用于铸铁、有色金属的精加工，YD05可用于加工淬火钢
	YD05		14.9	93.0	1 200	
		YG3	15.0	90.5	1 300	
K10	YD10.1		14.8	1 665HV	1 230	适用于铸铁、有色金属的精加工、半精加工，亦可用于锰钢、淬火钢加工
	YD10.2		12.8	1 700HV	1 280	
		YG6X	14.8	91.0	1 560	
		YG6A	14.7	91.5	1 510	
K15	YDS15		12.8	1 580HV	1 280	适用于铸铁、轻合金的粗加工，亦可作铸铁、低合金钢铣削加工
	YD15		14.9	91.0	1850	
		YG6	14.9	89.5	1 670	
	YD20		14.7	1 450HV	1 320	
K20		YG8	14.6	89.0	1 840	
M05	YM051		14.2	92.5	1 780	适用于铁基、镍基高温合金、高强度钢的精加工，亦适用于冷硬铸铁、耐热不锈钢、高锰钢铁、淬火钢的精加工
	YM052		13.9	92.5	1 720	
M10	YS2T		14.4	91.5	1 960	适用于不锈钢、普通合金钢的精加工和半精加工
	YM10		12.2	91.5	1 350	
		YW1	13.0	91.5	1 290	
		YW2	12.9	92.0	1 390	
M20	YM20		13.9	1 530HV	1 370	适用于不锈钢、低合金钢的半精加工，主要用于火车轮箍加工
		YW2	12.9	90.5	1 460	
M30	YM30		14.5	1 600HV	2 000	适用于耐热合金粗加工
P10	YC10		10.3	1 550	1 130	适用于钢、铸钢的精加工和半精加工，宜采用中等进给量和较高的切削速度
		YT05	12.6	92.5	1 260	
		YT15	11.3	91.0	1 300	
P25	YC20.1		11.7	1 475HV	1 180	适用于钢、铸钢的精加工和半精加工，亦宜采用中等进给量，YS25专用于钢、铸钢的铣削加工
		YT14	11.4	90.5	1 400	
	YS25		13.0	90.5	1 780	
	YC25S		11.4	1 500HV	1 600	
P30	YC30		11.4	1 430HV	1 370	适用于钢、铸钢的重切削加工，在作业条件不好的中、低速度大进给量粗加工，YC30C专用于钢和铸钢的粗铣加工
	YC30S		12.9	1 425HV	1 600	
		YT5	12.8	89.5	1 570	
P40	YC40		13.1	1 320HV	1 650	适用于钢、铸钢的重力切削，可采用大切削用量，亦用于端面铣削

表9.1-6 模具、耐磨零件用硬质合金牌号性能与用途推荐

硬质合金牌号		物理力学性能			推荐用途
首选牌号	补充牌号	密度/g·cm⁻³	硬度 HRA	抗弯强度/MPa	
YL05		14.95	1 800HV	1 130	具有很好的耐磨性，主要用于制作小规格拉伸模
	YG3X	15.0	91.5	1 300	
YL10.1		14.9	1 500HV	1 530	具有很好的耐磨性，主要用于制作中、小规格拉伸模
	YG6	14.7	89.5	1 670	
YL10.2		14.5	1 600HV	1 610	
YL15		14.9	1 750HV	1 230	具有较好的韧性和相适应的耐磨性，主要用于线、棒材加工用的拉伸模
YL20		14.9	1 500HV	1 420	
	YG8	14.7	89.0	1 840	
YL30		14.3	1 250HV	1 910	具有优良的强度和韧性，主要用于制作管、棒拉拔模
YL50		13.9	1 150HV	2 060	具有优良的强度和韧性，主要用于制作管、棒拉拔模
	YG15	13.9	87.0	2 220	

表 9.1-7 地质勘探、凿岩、煤炭采掘工具用硬质合金牌号性能及推荐用途

硬质合金牌号		物理力学性能			推荐用途
首选牌号	补充牌号	密度/g·cm^{-3}	硬度 HRA 或 HV	抗弯强度/MPa	
	YG4C	14.90～15.3	≥89.5	≥1 620	适于地质勘探钻具，煤田采掘用轻型电钻镐，作软岩层，煤层及无硅化岩层钻进钻具
	YG6	14.70～15.10	≥89.5	≥1 670	
	YG8	14.60～14.90	≥89.0	≥1 840	
YG8C		14.50～14.90	≥87.5	≥2 000	
YK15.6		14.50～14.80	≥87.0	≥3 020	适于矿山采掘用重型凿岩机钻具用钎片，凿进硬岩层和坚硬岩层，亦可作牙轮钻等柱齿钻具
YK25		14.30～14.70	≥86.5	≥2 550	
YK25.1		14.40～14.56	≥87.5	≥1 910	
	YK15	14.45～14.75	≥86.5	≥2 300	
	K20	14.30～14.60	≥89.0	≥2 460	
YK30		14.32～14.46	≥86.5	≥2 100	主要用于作合金柱齿，镶制牙轮钻和冲击钻具，钻进坚硬岩层，及其他钻具
YG11C		14.10～14.50	≥86.5	≥2 260	
YK35		13.89～14.11	≥85.5	≥2 110	
YK40		14.00～14.40	≥86.5	≥2 400	合金具有优良的韧性和相应的耐磨性，用于矿山采掘，重型凿岩机钻具用钎片，孔钻具用钎片等凿进坚硬岩层，亦可作其他柱齿钻具
YK45		13.90～14.20	≥86.5	≥2 200	
YK50		13.90～14.20	≥86.5	≥2 350	

编写：吴恩熙（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第2章 WC-Co、WC-TiC-Co硬质合金

1 硬质合金的生产方法

硬质合金的生产方法为粉末冶金方法，生产中所用的原料主要有三氧化钨、钨粉、二氧化钛、钽铌粉或五氧化二钽(铌)、氧化钴（或钴粉）、炭黑及其他微量元素，生产过程中一般需制备碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化铌和金属钴粉。其生产工艺流程如图9.2-1所示。

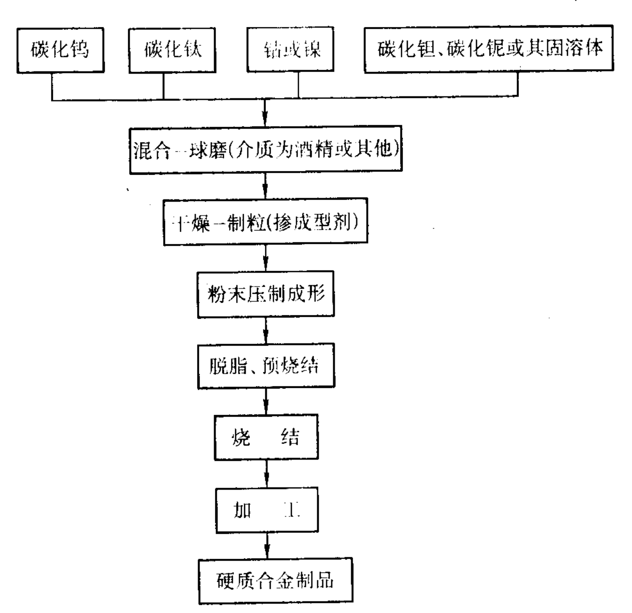


图9.2-1 硬质合金生产工艺流程图

1.1 原料粉末的生产

1.1.1 钨粉（W）的生产

金属钨有两种同素异晶体：α－W和β－W。α－W呈体心立方晶格，晶格常数为0.315 92 nm；β－W呈立方晶格，晶格常数为0.503 7 nm，易自燃，向α－W转变温度点约为630℃。传统硬质合金所用的金属钨粉一般采用氢还原三氧化钨（WO_3）的方法生产，钨粉的粒度可以分为粗、中、细及超细等类，并根据硬质合金牌号的要求进行生产。氢还原三氧化钨过程的总反应式：

$$WO_3 + 3H_2 \longrightarrow W + 3H_2O \qquad (9.2\text{-}1)$$

由于钨具有四种比较稳定的氧化物，还原反应实际上分为四个阶段，但亦随生产设备、工艺条件的不同，所经历的反应途径亦有所不同，其可能的反应途径为：

$$WO_3 \rightarrow WO_{2.9} \xrightarrow{\geq 775} WO_{2.72} \xrightarrow{\geq 775} WO_2 \xrightarrow{\geq 575} \alpha - W$$

影响还原钨粉粒度的主要因素是：还原温度、装舟量、氢气露点、推舟速度、三氧化钨（WO_3）的粒度及杂质等。我国硬质合金主要生产厂的钨粉牌号及性能指标见表9.2-1。

1.1.2 碳化钨粉末（WC）的生产

碳化钨粉末是难熔金属碳化物粉末的其中一种，是生产硬质合金的重要原材料。碳化钨能溶解于多种难熔金属碳化物中，尤其在碳化钛中的溶解度很大，形成TiC－WC固溶体。碳化钨的生产方法有多种，传统的碳化钨生产方法是用固体炭碳化金属钨粉而制得，此方法可生产粉末粒度为1～30 μm的碳化钨粉末，钨粉的粒度直接影响着碳化钨粉末的粒度。采用不同粒径的钨粉和不同的工艺条件可以生产出细、中、粗三种不同粒径的碳化钨粉末。日本住友电气公司

表9.2-1 钨粉牌号及主要性能指标

粉末牌号	Fsss粒度 /μm	BET粒度 /μm	松装密度 /g·cm⁻³	摇实密度 /g·cm⁻³	粉末主要杂质含量（质量分数）/%					
					Fe	Al	Si	Ca	O	Mg
FW06	—	0.15	2.15	—	0.005	0.001	0.002	0.002	0.50	0.001
FW08	—	0.20	2.21	—	0.005	0.001	0.002	0.002	0.40	0.001
FW10	1.01～1.50	—	2.45	4.5	0.005	0.001	0.002	0.002	0.30	0.001
FW15	1.51～2.00	—	2.60	5.45	0.005	0.001	0.002	0.002	0.30	0.001
FW20	2.01～3.00	—	2.75	6.33	0.005	0.001	0.002	0.002	0.25	0.001
FW30	3.01～4.00	—	3.31	6.99	0.005	0.001	0.002	0.002	0.25	0.001
FW40	4.01～5.00	—	3.66	5.49	0.005	0.001	0.002	0.002	0.20	0.001
FW50	5.01～6.00	—	—	—	0.005	0.001	0.002	0.002	0.20	0.001
FW70	7.01～10.00	—	3.90	5.75	0.005	0.001	0.002	0.002	0.20	0.001
FW100	10.01～15.00	—	4.42	6.49	0.005	0.001	0.002	0.002	0.15	0.001
FW150	15.01～20.00	—	5.67	6.85	0.005	0.001	0.002	0.002	0.10	0.001
FW200	20.01～30.00	—	7.40	8.20	0.005	0.001	0.002	0.002	0.10	0.001

和日本东京钨公司研制成功用三氧化钨直接碳化法生产超细碳化钨粉，并研制了相应的设备－连续碳化回转炉，目前，此种方法已成功地用于工业规模生产优质超细碳化钨和复合碳化物粉末。美国新泽西州的NANODYNE公司通过研究，现已实现了纳米WC－Co复合粉末的工业化生产，商标为Nanocarb，尽管此粉末已经为纳米复合粉末，但是目前仍然无法利用此粉末生产WC晶粒度小于100 nm的硬质合金。此外，世界各国硬质合金研究、生产单位对生产纳米、超细WC、WC－Co复合粉末进行了广泛的研究，如喷雾热转换法、共沉淀法、气相渗碳法、高能球磨法、机械合金化法、

等离子体法。

1）固体炭碳化法　图9.2-2为W-C系二元相图。从图中可以看出，钨与碳可以生成WC及W_2C两种碳化物，WC比较接近正常的化合物。碳化钨有二种晶体结构，β-WC是面心立方结构，在2 785℃下由包晶反应形成的，但只在高温下稳定；α-WC是常见的碳化钨，其晶体结构为六方晶系，是标准的间隙相，晶格常数为$a=0.290\ 0$ nm，$c=0.283\ 1$ nm，理论密度为15.77 g/cm³。W_2C为密排六方结构，晶格常数为$a=0.290\ 0$ nm，$c=0.471$ nm，理论密度为17.3 g/cm³，W_2C熔点为2 760℃，在相图上有均相区。钨粉碳化过程的总反应式为：

$$W + C \longrightarrow WC \tag{9.2-2}$$

钨粉碳化过程是通过与含碳的气相反应进行的。通氢碳化时，氢气首先与物料中的炭发生反应，当温度较低时形成碳氢化合物，主要成分为甲烷（CH_4），甲烷在高温下很不稳定，1 400℃时全部裂解为炭和氢。此时，裂解出的活性较高的炭沉积在钨颗粒上，并不断向钨颗粒内部扩散从而使整个颗粒逐步碳化。与此同时。裂解出的氢又与物料中的炭反应生成甲烷，如此循环往复使物料中的炭和钨逐步减少，碳化钨不断增加，直至钨粉碳化完成。因此，通氢碳化时，其实际反应为：

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 \tag{9.2-3}$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \tag{9.2-4}$$

$$W + CH_4 \longrightarrow WC + 2H_2 \tag{9.2-5}$$

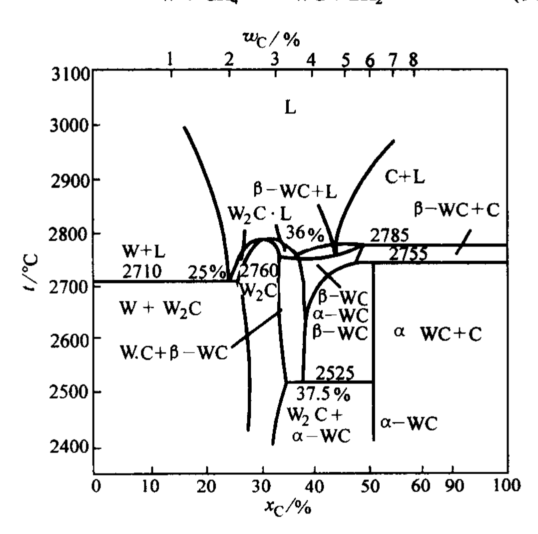


图9.2-2　W-C二元相图

由于钨粉中含有少量的氧，因此在计算物料配碳量时除考虑钨粉碳化所需要的炭外，还必须考虑粉末中碳氧反应所需要的炭。因此，物料中炭黑配量应按下式计算：

$$Q_c = \left(\frac{C}{100-C} + \frac{0.75 \times Q_2}{100}\right) \times Q_w \tag{9.2-6}$$

式中，Q_c为炭黑配量，kg；C为碳化钨中需要的碳含量,%；Q_2为钨粉中氧含量,%；Q_w为钨粉质量，kg；系数0.75为炭与氧相对原子质量的比值。

如果因特殊情况，炭黑计算、配量发生偏差，生产出的碳化钨粉末的碳含量不合格时，必须重新补加钨粉或炭黑，并再次碳化。当碳化钨粉末碳含量低时，应补加炭黑，计算公式如下：

$$C_x = Q\left(\frac{100-C_B}{100-C_A} - 1\right) \tag{9.2-7}$$

式中，C_x为炭黑补加量，kg；C_A为碳化钨中需要的碳含量,%；C_B为碳化钨中的实际碳含量,%；Q为碳化钨粉质量，kg。

当碳化钨粉中碳含量高时，粉末中含有游离炭，此时应补加钨粉，计算公式如下：

$$W_X = Q\left(\frac{C_B}{C_A} - 1\right) \tag{9.2-8}$$

式中，W_X为钨粉补加量，kg；C_A为碳化钨中需要的碳含量,%；C_B为碳化钨中实际碳含量,%。

影响碳化钨粉末质量主要有以下几种因素。

① 配炭量的影响。炭黑加入量通过计算后，称量时力求准确，以免造成碳化钨含碳量不合格。虽然碳化钨的理论含碳量为6.12%，但是实际炭黑配入量低于理论值。硬质合金生产中，根据不同牌号合金的要求，在配炭计算时，可按碳化钨粉末技术条件取中间值。当钨粉含氧量较高时，要适当增加配炭量。

② 碳化温度的影响。钨粉碳化过程中的化合碳含量总是随着温度的升高而增加，直到饱和为止。如果炭黑加入量准确时，碳化钨中游离炭高，则主要原因是碳化温度过低，或者装舟量太多、推舟速度过快。研究各碳化温度下的粉末颗粒断面，发现1 400～1 450℃碳化时，能观察到有W、W_2C、WC三个相同时存在，而1 500℃碳化时，只有W_2C和WC相。

③ 碳化时间的影响。碳化时间视碳化温度、钨粉粒度、碳化钨粉末粒度要求而定。高温碳化时，时间过长容易造成碳化钨颗粒变粗，甚至部分脱碳。

④ 碳化气氛的影响。通氢碳化与无氢碳化的反应机理是不相同的。通氢碳化时，低温时碳与氢形成的碳氢化合物在高温下裂解出来的碳具有很强的化学活性，它有利于钨粉的碳化。

⑤ 碳化钨粉末杂质的控制。碳化钨粉末中杂质含量的控制有利于硬质合金产品质量的提高。碳化钨粉末中的杂质含量主要取决于钨粉中杂质的含量。由于钨精矿的成分非常复杂，钨酸或三氧化钨中往往存在各种杂质，如Na、Mg、Ca、Si、Al_2O_3、Fe_2O_3、As、S、P、等。将钨酸中的杂质降低到0.1%～0.5%并不困难，但要再进一步降低就不容易了。三氧化钨氢还原成钨粉的过程中，杂质含量很少变化。而在钨粉碳化时，Mg、Si、Ca的含量均有减少，这是因为高温下，钨粉中这些杂质的氧化物被碳还原并挥发逸出。

⑥ 碳化钨粉末粒度的控制。硬质合金中的WC晶粒大小除取决于碳化钨粉末粒度外，与粉末中碳化钨晶粒度有关。一般来说，碳化工艺条件相同时，钨粉原始粒度细，则碳化后所得的碳化钨粉末颗粒亦细，反之亦然。当碳化温度过高、碳化时间太长时，由于碳化钨颗粒之间的烧结或聚集，会引起碳化钨颗粒的长大，其长大速度随钨粉粒度的增大而下降。在工业生产条件下钨粉碳化前后的粒度变化见表9.2-2。

表9.2-2　钨粉碳化前后粒度的变化

类　别	平均松装密度/g·cm⁻³		平均粒度/μm	
	钨　粉	碳化钨粉	钨　粉	碳化钨粉
细颗粒	1.80～2.50	<2.50	0.30～0.80	0.40～1.20
中颗粒	3.20～4.00	4.00～5.20	1.50～2.50	3.00～5.00
粗颗粒	10.50～11.50	7.50～8.50	40.00～50.00	20.00～30.00

2）三氧化钨直接碳化法生产超细碳化钨粉末　日本东京钨公司和住友电气工业公司研究开发了三氧化钨直接还原-碳化法制备优质超细碳化钨粉末。并已成功应用于工业规模生产。该工艺流程如图9.2-3所示。

首先将三氧化钨粉末与炭黑的混合料制成直径为3 mm的球粒，然后在两台回转炉中连续进行还原/碳化。反应过

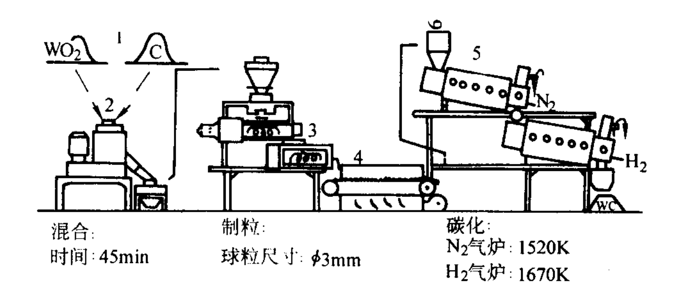


图 9.2-3　直接碳化法生产碳化钨工艺流程图

1—原料；2—混合器；3—制粒机；4—干燥器；5—回转碳化炉

程连续经过一系列中间产物：

$$WO_3 \rightarrow (WO_{2.9}) \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_{2.0} \rightarrow W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$$

WO_3 在第一台回转炉内于 900℃、N_2 气氛中加热，反应产物为 $WO_{2.72}$、WO_2 和 W 的混合物，超细晶粒形核发生在中间产物 $WC_{2.72}$ 向 WO_2 的转变过程中，细小 WO_2 晶粒的形成是由于 $WO_{2.72}$ 向 WO_2 转变时的体积急剧收缩及密度显著增加而引起。在物料中含有炭黑的情况下，不会形成促使晶粒长大的 $WO_2(OH)_2$ 化合物，从而避免了 $WO_2(OH)_2$ 的气相迁移而发生晶粒长大。细小 WO_2 转变为超细 WC 晶粒时粒度不会变粗，而直接被碳化成超细 WC 晶粒。采用不同粒度的 WO_3 和在不同温度下直接碳化时，一般都添加少量晶粒生长抑制剂，以防止超细硬质合金中的晶粒长大。日本东京钨公司工业生产的超细碳化钨牌号、性能见表 9.2-3。

表 9.2-3　直接碳化工艺生产的超细碳化钨粉末的性能

类型	WC06NR	WC05N	WC05NR	WC04N	WC04NR	WC02N	WC02NR
抑制剂	无	Cr_3C_2	无	Cr_3C_2	无	Cr_3C_2	
Fsss/μm	0.56 ~ 0.65	0.50 ~ 0.55	0.50 ~ 0.55	0.45 ~ 0.49	0.45 ~ 0.49	—	—
BET/$m^2 \cdot g^{-1}$	1.40 ~ 1.80	1.60 ~ 1.90	1.80 ~ 2.10	1.90 ~ 2.20	1.90 ~ 2.70	3.00 ~ 4.00	2.70 ~ 4.00
粒度/μm	0.21 ~ 0.27	0.20 ~ 0.24	0.18 ~ 0.21	0.17 ~ 0.20	0.14 ~ 0.20	0.10 ~ 0.13	0.10 ~ 0.14
O/%	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.60	≤0.60
TC/%	6.10 ~ 6.20	6.10 ~ 6.20	6.10 ~ 6.20	6.15 ~ 6.25	6.10 ~ 6.20	6.15 ~ 6.25	6.10 ~ 6.25
FC/%	≤0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.20	≤0.25
Cr/%	≤0.007	0.80 ~ 0.90	≤0.007	0.80 ~ 0.90	≤0.007	0.80 ~ 0.90	≤0.007
Al/10^{-6}	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Ca/10^{-6}	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30
Cu/10^{-6}	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Fe/10^{-6}	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200
Mg/10^{-6}	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Mn/10^{-6}	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Mo/10^{-6}	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200	≤200
Ni/10^{-6}	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30
Si/10^{-6}	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30
Sn/10^{-6}	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20

注：粒度值为比表面值换算结果。

1.1.3　纳米晶 WC – Co 复合粉末制备方法

（1）喷雾转换 – 碳热工艺

制备纳米硬质合金（WC 晶粒尺寸小于 0.1 μm）的关键是制备纳米 WC 粉末，而传统的碳化钨制造方法不能满足这一要求。美国新泽西州 Rutgers 大学的 B.H.Kear & L.E.Mecondlish 和美国 Nanodyne 公司联合开发的喷雾转换 – 还原碳化法（SCP，Spray Conrersiy Process）生产纳米晶 WC – Co 复合粉，被认为是最有发展前途的工艺。采用此工艺，Nanodyne 公司已形成 100 t/a 纳米 WC – Co 复合粉末的生产能力。该方法与传统方法相比，无需经过复杂的 WC – Co 混合粉制备过程，而直接制备出 WC – Co 复合粉。这种方法通过调节碳化温度、碳化时间及气相中碳活度可在纳米至微米尺寸范围内直接进行粉末粒度的控制，同时该方法使用的是仲钨酸胺、偏酸酸胺以及氯化钴、硝酸钴等廉价原材料，因而成为低成本生产超细（纳米）硬质合金有效工艺。工艺包括原始溶液制备、溶液喷雾干燥及前驱体粉末流态化转化三个阶段，其工艺装置如图 9.2-4 所示。

1）原始溶液的制备　制备纳米 WC – Co 复合粉末，通

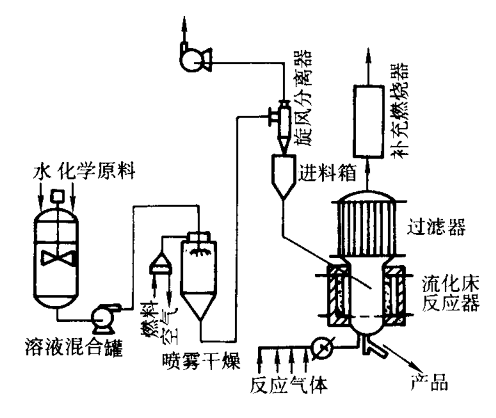


图 9.2-4　喷雾转换 – 碳热工艺流程图

常采用钨酸三（乙二胺）钴 $Co(EN)_3WO_4$ 为原材料。若单独使用钨、钴原材料，可采用钨酸乙二胺、偏钨酸胺 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$、钨酸 H_2WO_4 及氯化钴 $CoCl_2 \cdot$

$6H_2O$、硝酸钴 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 作为原材料，水或1，2－乙二胺 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 作为溶剂。化合物钨酸三（乙二胺）钴是一种容易购买到的化学试剂，它可在较低的温度下被还原热解。同时，该化合物也很容易由钨酸、氯化钴及乙二胺来制备。但是，氯化钴水溶液和钨酸乙二胺溶液混合时极易沉淀出化合物的前驱体。因此，为制备各种成分的WC－Co复合粉，一般应制备三种成分的溶液即：钨酸三（乙二胺）钴水溶液、钨酸与氢氧化胺的水溶液、偏钨酸胺与氯化钴（或硝酸钴）的水溶液。然后，可根据硬质合金成分要求选择或混合相应的上述溶液。在制备溶液时，溶液浓度对粉末的晶形有明显的影响，浓度低时生成粉末晶形为六角棱柱体，浓度高时生成粉末晶形为片状体。硬质合金通常含有质量分数为3%～25%的钴。按照这一成分范围，制备原始溶液时，应将Co/W的比例固定在0.102～1.000范围内。当制备钴含量为23%、15%、6%和3%成分的复合粉时，Co/W比例应控制在1.00、0.63、0.21及0.10的范围，根据此比例合理选择或混合上述三种溶液。例如，钨酸三（乙二胺）钴水溶液中，Co/W比例为1时，可制备成分为WC－23%Co的复合粉；偏钨酸胺与氯化钴的水溶液中，Co/W比例为0.37时，可制备成分为WC－10%Co复合粉。

2）溶液喷雾干燥　制备含W－Co成分复合粉的传统方法是共沉淀法，经过此方法实现了W、Co分子级水平上的混合，但由于在结晶过程中常常会产生相分离而造成微观结构的不均匀性。而喷雾干燥则是避免这一现象产生的最有效的方法。喷雾干燥是原始混合溶液在一定压力和温度下，经气体雾化后生成细小液滴，同时溶剂快速蒸发和溶质快速沉积，从而可从成分复杂的溶液中结晶出化学成分均匀的含W、Co成分复合粉的非晶态前驱体。前驱体粉末呈粒度为10～50 μm的空心球形壳体。喷雾干燥的原理是，当喷射出的液滴与空气接触时，液滴表面生成的饱和蒸汽膜得到快速蒸发，当液滴内部水分扩散能保持表面的饱和蒸汽压时，则蒸发会以恒定的速度进行；当液滴表面生成干燥壳时，干燥速度达到临界点，此时蒸发速度取决于水分通过表面壳的扩散速度，并且干燥速度减小。喷雾干燥粉末的性能取决于原始溶液的性质和干燥工艺参数，一般来说，原始溶液成分越复杂、干燥速度越快，越易生成成分均匀的非晶态粉末。

3）流态化还原－碳化前驱体粉末　前驱体粉末的流化床还原－碳化是热化学合成纳米结构WC－Co复合粉的关键阶段。粉末颗粒在流化床的气流中悬浮、翻动，为前驱体粉末的还原－碳化创造了均匀的环境。经喷雾干燥的前驱体粉末钨酸三（乙二胺）钴粉末在 Ar/H_2 混合气体中还原成多孔、纳米结构的W－Co复合粉末，然后这种比表面积大（40 m^2/g）、活性高的中间产物在 CO/CO_2 气流中（碳活度为0.9），通过气相碳化转化为纳米结构的WC－Co复合粉末。

流化床热解还原工艺应根据前驱体粉末种类而制定。表9.2-4列出了不同种类前驱体粉末的热解工艺。热解后的产物（W－Co复合粉末）比表面大、颗粒细小、化学活性高，在 CO/CO_2 混合气体中，于1 000℃转换为纳米结构的WC－Co复合粉末时，碳活度应控制在0.3～0.99范围内。如果碳活度太低（≤0.3），则会产生η相（M_6O）；碳活度太高（≥0.99），则会产生游离碳。另外，碳化反应也可以在CO/Ar或 CO/H_2 混合气体中进行。使用 CO/H_2 混合气体时，不仅碳化速度快而且可严格控制游离碳的产生。WC－Co复合粉粒度可通过碳化温度、时间及碳活度进行控制，WC晶粒尺寸大约为20～50 nm。

表9.2-4　各种前驱体粉末热解工艺

前驱体种类	钨酸三（乙二胺）钴	钨酸三（乙二胺）钴＋钨酸＋氢氧化钴	偏钨酸胺＋氯化钴
复合粉成分	WC－23%Co	WC－3－25%Co	WC－10%Co
热解气氛	Ar/10% H_2	Ar/10% H_2	Ar/10% H_2
流化速度/（m/min）	30	30	30
还原温度/℃	800	700	700
还原时间/h	—	2	2

（2）机械活化－还原/碳化法

美国Z.G.Ban等人对机械活化－还原/碳化方法制备纳米晶粒WC－Co复合粉进行了研究。该方法采用CoO、WO_3 和C为原料，WO_3/C/CoO摩尔比1:2.4:0.7，将混合料放入球磨机中进行球磨，球/料比为60:1，球（硬质合金）直径为4.70 mm。球磨前抽真空至1.33 Pa后充纯度为99.95%氩气，压力为1 520 Pa；球磨机用流量为770 mL/min水进行冷却，并用热电偶测量温度，球磨机转速为600 r/min。球磨后得到的氧化物混合粉末可先在 H_2（p_{H2} = 50.66 kPa）和 Ar_2（p_{Ar2} = 50.66 kPa）的混合气体中还原，还原产物再在1 000℃、氩气中进行碳化，亦可以直接在1 000℃、氩气中进行还原/碳化，碳化产物为纳米晶WC－Co复合粉。

成分相同的混合粉末球磨12 h后与未经球磨的粉末同时在1 000℃、Ar中碳化2 h，碳化后产物的X光衍射图如图9.2-5所示。显然经球磨后的混合粉末，由于晶粒尺寸减小、比表面及粉末表面自由能大，内应力增大使反应驱动力增加、碳与钨的扩散路程大大缩短。因此，明显缩短了碳化时间，从而避免了长时间碳化引起的粉末颗粒长大，从图中所生成的碳化钨粉末的衍射峰的宽度计算出WC晶粒为32 nm，此结果与电镜照片显示的粒度相近；未经球磨的混合粉末在相同条件下碳化时却仍然有大量的 W_2C 存在。

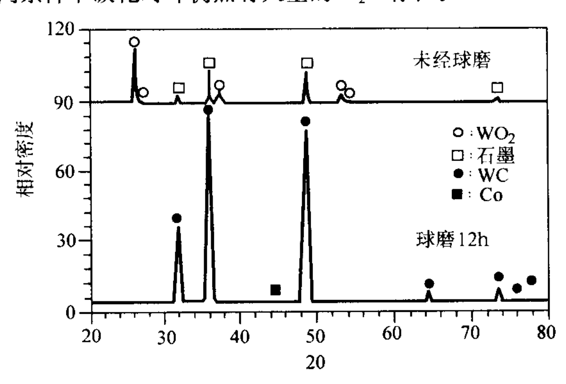


图9.2-5　混合粉碳化后的X射线衍射图
（1 000℃，Ar_2，2 h）

（3）机械合金化法

机械合金化（mechanical alloying）与高能球磨相似，但本质上存在很大的区别。该方法利用高能球磨的研磨、破碎、冷焊作用和机械力下的低温固相反应，化学合成纳米WC粉末。通常将钨粉与炭黑以1:1的比例混合，在行星高能球磨中球磨，并利用外部磁场调节能量。球磨时一般在真空或Ar气保护中进行。球料比、球磨时间、球磨机转速是影响粉末合金化的主要因素。其主要优点是能在室温下实现元素原子级别的结合，即固态下实现合金化。例如，$W_{50}C_{50}$ 的混合粉球磨10 h后，部分C开始固溶在W中；球磨30 h后，WC开始形成；球磨100 h后产物为WC单一成分。当球磨成分为WC－6%Co的W、C、Co混合粉时，同样，球磨至100 h时WC完全形成，Co则固溶于WC中或分布在纳米WC的晶界上，WC晶粒为11.3 nm。

1.1.4　金属钴粉末的生产方法

钴是铁族元素，是制造硬质合金不可缺少的黏结金属。

硬质合金生产用的金属钴粉其粒度和粉末杂质含量都有一定的要求。因此，硬质合金生产厂均以金属钴片（钴粒）或工业氧化钴为原料，通过湿法冶金去除铁及其他金属而制备成纯度较高的氧化钴，然后再用氢还原的方法制备金属钴粉。生产钴粉所采用的原料性能见表 9.2-5。

表 9.2-5　生产金属钴粉的原材料性能指标

原料	化学成分（质量分数）/%								
	Co≥	杂质≤							
		Ni	Cu	Fe	S	C	As	Mn	Pb
金属钴	99.25	0.3	0.04	0.20	0.004	0.03	0.002	0.07	0.002
工业氧化钴	68.00	0.3	0.08	0.25	0.070	—	0.006	0.25	—

氢还原氧化钴的原理与氢还原三氧化钨过程相似。氧化钴是 Co_2O_3 与 Co_3O_4 的混合物，其主要成分为 Co_2O_3，氢还原时的主要反应为：

$$Co_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Co + 3H_2 \quad (9.2\text{-}9)$$

当采用草酸钴为原料氢还原时，其反应式为：

$$2CoC_2O_4 + 3H_2 \longrightarrow 2Co + 3CO + CO_2 + 3H_2O \quad (9.2\text{-}10)$$

影响钴粉还原的因素很多，如还原温度及还原时间、原料粒度、氢气流量及湿度等。经 100 ~ 120 目过筛后的还原钴粉应符合下列技术条件：O < 0.5%；Fe < 0.3%；C < 0.1%；松装密度 < 0.75 g/cm³。

1.2　WC-Co 硬质合金制品的生产

1.2.1　混合料制备工艺

要生产出质量优良的硬质合金，混合料的制备是十分重要的。此工艺的目的是将各种碳化物和黏结金属粉末按合金牌号需要配制成不同成分、不同粒度的均匀混合粉末，达到这一目的的主要手段是球磨。目前，硬质合金混合料的制备均采用湿磨 - 干燥（制粒）工艺。湿磨时的液体介质必须具备如下条件：①与混合料各组元不产生化学反应；②沸点相对较低，100℃下完全挥发；③表面张力较小，避免粉末产生团聚现象；④无毒、价格低廉等。硬质合金生产中使用较多的球磨介质是酒精和汽油。四氯化碳、苯及丙酮由于沸点太低，挥发性极强，且价格昂贵，特别是苯为剧毒物品，所以生产上很少采用。采用汽油作球磨介质时，混合料中不含水，料浆干燥时不易产生氧化料硬块，同时混合料的碳含量容易得到控制。但是，汽油料浆容易沉淀，球磨筒不易清洗干净。采用酒精作球磨介质比较适宜，所得的混合料松散；制备超细晶硬质合金混合料时，由于球磨时间较长（72 ~ 96 h），可采用无水酒精。通过调节湿磨时的各工艺参数，可控制粉末粒度及合金的晶粒度。一般情况下，碳化钨、钴混合料球磨 24 ~ 48 h，混合料球磨 12 ~ 24 h 以后，经化学分析和合金金相观察均未发现合金成分不均匀现象，但要达到完全混合均匀（经电子显微镜观察无单独存在的组元）及合金具有良好的机械性能，通常需要球磨更长的时间。因此，严格控制混合料球磨工艺是十分必要的。

(1) 混合料滚动球磨工艺

目前，硬质合金混合料的制备仍然普遍采用滚动球磨机，而较为先进的滚动球磨机是可倾斜式的，这种球磨机的球磨筒可向上或向下倾斜 45°，而工作时保持水平，使用十分方便。球磨筒内壁沿轴向焊有 8 根对称分布的角钢，以防止研磨体沿筒体内壁滑动。为了保证混合料的质量，该球磨机外套应通入冷冻水（10 ~ 20℃）进行冷却。影响混合料球磨质量的因素如下。

1）球磨筒转速　球磨筒内的球体在转动时产生离心力，同时球体与筒壁的摩擦作用将球带到一定的高度后，由于自身的重力作用而落下。球磨筒转速越高，球体被带到的高度也越高，此时，球体落下时产生的动量越大，对粉末的研磨效果越强。但是，速度超过一定的值后，球体的离心力大于自重，使球体与筒壁处于相对静止的状态，因而球体不会落下，此时的转速称为“临界速度”。可用下式表示：

$$n_{临界} = \frac{42.4}{\sqrt{D}} \quad (9.2\text{-}11)$$

式中，$n_{临界}$ 为球磨筒的临界速度，r/min；D 为球磨筒内径，cm。

球磨筒速度太低时，只有球体与筒壁之间的摩擦作用而使研磨效果降低。实践表明，球磨筒转速采用临界速度的 0.60 ~ 0.75 时，混合料研磨效果较好。球体和物料在球磨筒中的运动状态如图 9.2-6 所示。

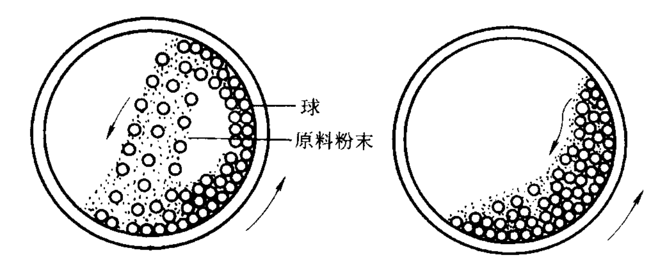


图 9.2-6　球体和物料在球磨筒中的运动状态

2）装球量　装球体积与球磨筒容积之比称为充填系数。球体在筒内的运动状态除筒体转速外，还取决于装球量。若装球量太少，即充填系数小于 30% 时，则球体易处于滑动状态，此时研磨效果差。当充填系数大于 50% 时，则位于旋转中心附近的球体转动惯量太小，反而使研磨效率降低。尽管理论上可推导出极限装球量的公式，但由于无法测定摩擦因数，因此通常由生产经验来确定装球量。经验表明，充填系数取 40% ~ 50% 较合理，此时的研磨效率最大。在容积为 180 L 的球磨机中球磨 WC - Co 混合料时，通常装球量为 740 ~ 750 kg。

3）球体大小和形状　在球磨筒转动过程中，由于球体表面与粉末接触而发生研磨作用。因此，球体直径越小，比表面积越大，其研磨效果越好。生产实践证明，采用直径为 5 mm 的球体研磨效率较高，但是，直径小的球体磨损太快，同时卸料困难。因此，在生产中经常将大小直径的球按一定的比例进行混合使用，例如，球磨 WC - Co 混合料时采用直径为 5 ~ 10 mm 的球，亦可用小圆柱体代替球体。在球磨过程中，由于硬质合金球体的磨损需要经常补加新球。

4）装料量及球磨介质　在球磨工艺中通常用球料比来表示装料量。球料比大时，研磨效率高。当充填系数一定时增大球料比，使装料量减少，设备生产能力降低，而且合金性能也降低。因此，合适的球料比在 2:1 到 5:1 之间。球磨介质的主要作用是分散粉末团粒，使各组元混合均匀。介质的加入量常用液固比来表示，即每公斤混合料所加球磨介质的毫升数。液固比的大小对球磨后混合料的质量有很大的影响，当介质太少时，物料黏性大，球体不易滚动，并与筒体发生黏结作用，因而降低了球磨效率。介质过多时，粉末太分散，减少了研磨的机会，同样使研磨效率降低。适当的介质加入量与研磨时间、粉末的比表面积、粉末的总体积有关。例如，当球料比为 3:1 时，球磨 WC - Co 混合料时，每千克混合料介质加入量为 200 mL。

5）球磨时间　混合料开始球磨的一段时间内，成分尚未完全混合均匀，此时，粉末粒度随球磨时间的延长而减小的同时合金性能也不断提高。当各组元混合均匀后，延长球磨时间粉末粒度继续细化，而合金的硬度和强度并无大的变化。相反，使碳化钨粉末在烧结过程中产生不均匀的长大，

合金性能变坏。因此每种牌号的硬质合金，其混合料最佳球磨时间必须根据合金的使用要求，通过试验确定。

(2) 混合料搅拌球磨工艺

国外硬质合金生产厂广泛采用搅拌球磨制备硬质合金混合料，并与喷雾干燥一起形成搅拌球磨－喷雾干燥生产工艺。图9.2-7是搅拌球磨机的示意图。

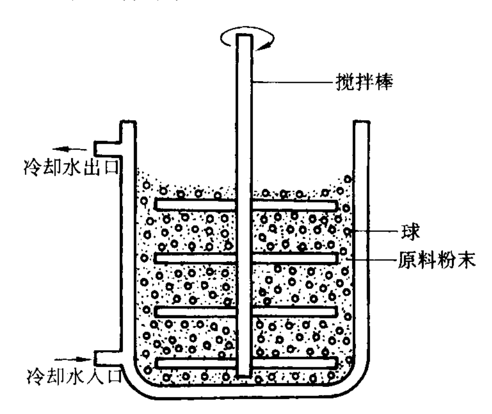


图9.2-7 搅拌球磨机的示意图

搅拌球磨与滚动球磨的主要区别是球体运动的驱动方法不同。在搅拌球磨时，球体的运动是靠搅拌轴驱动。当搅拌轴转动时，产生沿轴方向上的分力和离心力，离心力使球体和物料沿筒体径向移动；球体、物料与筒体壁间的摩擦力与轴向分力使球体与物料产生螺旋式的上升，当上升的高度达到液面的高度时，由于受螺旋上升时产生的拉力作用而向下作螺旋运动，从而使球体与物料作连续的、复杂的循环运动而产生高效的研磨作用。最低的离心加速度与球体装入量、物料量、物料的粘度以及球磨筒高度和直径的比例等因素有关。R Goodson 等人认为，如果用粉末粒度分布的中位径来表示粉末颗粒度，Charles 方程式将以下列形式表示：

$$E = A\ (d_p^a - d_f^a) \qquad (9.2\text{-}12)$$

式中，d_p 为球磨后粉末的中位径，μm；d_f 为球磨前粉末的中位径，μm；a、A 为常数；E 为输入球磨机的能量，J/kg。

可以看出，搅拌球磨时，粉末粒度大小与球磨时的能量大小有关。显然，转轴的速度越高，搅拌臂上各处的加速度就越大，因此，球体和物料的运动加速、研磨效率提高。例如，60 L的搅拌球磨机工作时，若其产生的离心加速度为重力加速度的4.5倍时，研磨效率比滚动球磨提高10倍左右。在硬质合金生产中使用的搅拌球磨机大多数为循环式，物料通过一台隔膜泵进行循环。与间歇式搅拌球磨机相比，达到同样粒度的研磨效果时，研磨时间可减小2/3，同时，混合料粒度分布范围很窄。为了改善 WC－Co 的混合效果，也可以将间歇式搅拌球磨机与循环式搅拌球磨机联合，组成搅拌球磨机组，其特点是利用间歇式搅拌球磨机的良好混合能力作为储料，而循环式搅拌球磨机为主机，从而可快速、高效地生产优质硬质合金混合料。搅拌球磨机的主要工艺参数见表9.2-6。所采用的工艺参数如下，硬质合金球体直径 4～8 mm；球体松装密度 YG 8～9.0 kg/L，球料比：2.0～4.0；酒精加入量为0.3～0.55 (L/kg)；离心加速度/重力加速度：3～7g。

表9.2-6 搅拌球磨机的主要参数

搅拌球磨机型号	5L	60L
容积/L	5	63
球磨筒内径/mm	178	385
球磨筒高度/mm	195	549
搅拌臂长度/mm	130	320
搅拌臂数量/根	5	7
搅拌臂间角度/(°)	50－15－50－15	50－15－450－15
搅拌轴转速/r/min	150，225，300	79，158

(3) 混合料干燥/制粒工艺

1) 振动干燥　振动干燥器的振动由电机带动偏心轴而产生。振动频率为1 400 次/min，振幅为5～10 mm。物料装入带夹套的圆筒体内，并进行密封。当夹套内通入蒸汽加热物料时，物料中的酒精蒸气沿管道进入酒精冷凝装置并回收，干燥温度为120～140℃。由于干燥在充满了酒精蒸气的正压条件下进行，因此，可防止物料加热过程被空气氧化。

2) 真空干燥　真空干燥是硬质合金混合料干燥工艺中比较先进的方法之一。目前，使用较广泛的设备是双圆锥真空干燥器。该设备配备了真空泵和介质回收系统，它能作回转运动并能按工艺要求调整其回转速度。由于物料在负压下进行干燥，料浆容易沸腾，因此，当物料较稀时，干燥温度应低于80℃，然后再逐步升高，最高干燥温度为140℃。该工艺的优点是，物料在真空条件下进行干燥，避免了混合料干燥过程中与空气接触，从而使混合料的氧含量降低。

3) 喷雾干燥－制粒　硬质合金混合料的喷雾干燥制粒工艺是硬质合金生产的一种先进技术（图9.2-8)。其基本原理是将料浆通过喷嘴喷入干燥塔内，喷出的料浆压力为10 kg/cm²，料浆在喷雾塔内经过喷雾后形成细小球形颗粒，尺寸在0.05～0.30 mm范围内。小液滴在塔内下落的过程中与温度为200℃的氮气流接触而逐步被干燥，干燥后的液滴自由下降并沿塔底部的圆锥壁下滑，95%的经干燥后的粒料经卸料口进入料筒。喷雾干燥时，喷雾嘴的参数选择十分重要，其喷雾锥角是主要参数。喷雾时，粉末的质量取决于喷雾锥角、液滴大小及其轨迹长度、料浆黏度和表面张力；料浆黏度增大，喷射出的液滴变粗，喷雾锥变窄；喷射压力增加，喷雾出的液滴变细，喷射锥角变宽。因此，为了获得所需要的物料质量，必须严格控制这些参数。硬质合金混合料喷雾干燥工艺的特点是可减少物料的污染，干燥后的物料呈空心圆形壳体并且均匀，流动性好。此类混合料压制性能好，压制品不易分层、密度均匀，单重稳定。与其他干燥方法相比，其生产流程短、机械化程度高。因此，采用这种工艺进行干燥的硬质合金生产厂家日益增多。但该工艺的缺点是设备复杂、庞大、投资大。

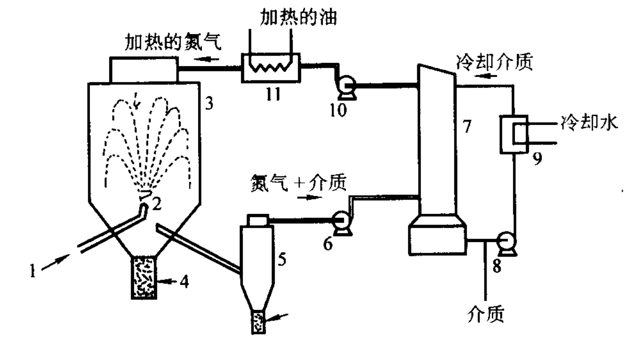


图9.2-8 喷雾干燥系统示意图

1—混合料浆；2—喷嘴；3—干燥塔；4—物料筒；5—收尘器；6，8，10—泵；7—洗涤冷凝器；9—水；11—加热器

(4) 混合料质量控制

制备优质硬质合金的关键之一是保证混合料的质量，混合料的质量主要通过化学分析和检测鉴定料烧结后材料的性能来控制。

1) 化学分析　不同牌号的硬质合金都规定了各组分的波动范围，此范围与合金的力学性能紧密相关。因此，混合料中通常需分析的元素为Co、C、O、Fe和Ti。若Co、Ti含

量不合格，必须改配并重新进行球磨；总碳含量不合格时，会影响合金的组织，使合金出现不应该有的脱碳相或石墨，这都将导致合金性能下降，当碳含量与规定的范围相差不大时，可通过成形剂的加入量及烧结工艺进行调整；若相差很大时，必须加入炭黑或钨粉并重新进行球磨，允许总碳含量偏离值的大小与合金牌号中的钴含量高低、碳化钨粒度的大小有关。合金烧结过程中，脱除氧需消耗物料中的碳，使混合料中的碳含量得不到有效的控制，因此，必须严格控制混合料的氧含量，混合料化学成分的技术条件见表 9.2-7。

表 9.2-7　混合料化学成分技术条件

合金牌号	w_C 总/% >	w_{Co}/%	w_o/% <	w_{Fe}/% <
YG6	5.40	5.7 ~ 6.2	0.05	0.05
YG8	5.30	7.5 ~ 8.2	0.05	0.05
YG15	5.00	14.0 ~ 15.0	0.05	0.05
YG8C	5.35	8.0 ~ 8.5	0.1	0.05
YG11C	5.10	11.0 ~ 12.0	0.1	0.05
YG6X	5.50	5.80 ~ 6.20	0.05	0.05
YG20	4.50	19.0 ~ 20.5	0.1	0.05

2) 鉴定料性能检测　在每批混合料中取出一定数量的粉末掺入成形剂后，压制成标准试样（5 mm × 5 mm × 30 mm）或标准型号的合金（A115、KO13），经脱脂、烧结后进行各项力学性能的检测和合金组织的观察。每批试样应取 5 块试样在实体显微镜下进行断面观察。合金组织结构应均匀，无脏化、黑心等缺陷。YG6、YG8 牌号的切削工具和拉伸模不允许有游离石墨，而地质与矿山用工具和 WC – TiC – Co 合金允许有少量游离石墨。在 100 倍显微镜下观察合金孔隙度、碳化钨晶粒大小（15 00 倍）及黏结相的分布。除此以外，必须进行矫顽磁力（H_c）、磁饱和、密度、抗弯强度、硬度的检测。所检测的各项性能必须符合各牌号合金所要求的性能，方可判断混合料质量是否合格。

1.2.2　硬质合金混合料成形方法

WC – Co、WC – TiC – Co 硬质合金制品的成形方法有多种，根据产品的尺寸、形状来确定所采用的成形方法。生产中一般常用的成形方法有模压成形、冷等静压成形、粉末增塑挤压成形、粉末注射成形。混合料经压制成一定尺寸的压坯后，不仅要保证其烧结产品的尺寸，而且更重要的是防止合金产品中出现各类缺陷，从而确保产品质量。

（1）模压成形

通常硬质合金混合料模压成形所用的压力机分为液压机（自动、非自动）、机械压力机和手动压力机。一般来说，形状复杂、尺寸精度高、生产批量大的产品采用自动液压机压制；形状简单、尺寸较大的产品采用机械压力机压制；薄片长条等产品采用带侧压的液压机压制；手动压力机适宜压制批量小的小型产品。硬质合金混合料在压制过程中，影响压坯质量的因素较多，如模具的合理设计、压制工艺的选择、混合料质量控制等。压制工艺包括压坯收缩系数的确定，压坯单量的计算、压坯高度的控制。

1) 压坯收缩系数　收缩系数是压坯尺寸与合金产品尺寸之比，通常采用产品各个方向上的线收缩系数。但在压制过程中，压坯密度不可能均匀一致，造成烧结后产品不同方向上的收缩系数不完全一致。采用如下公式计算收缩系数：

$$C = \sqrt{\frac{a_1 b_1 h_1}{abh}} \qquad (9.2\text{-}13)$$

式中，a_1、b_1、h_1 为压坯三个方向的线尺寸；a、b、h 为合金产品相应的线尺寸。

收缩系数的确定，通常以压坯不出现分层的最大密度为原则。自动压制时收缩系数取 1.17 ~ 1.20，手动压制时收缩系数取 1.20 ~ 1.30。WC – Co、WC – TiC – Co 合金中钴含量的高低对收缩系数影响较小，成型剂的加入量可影响收缩系数。

2) 压坯单量　压坯的单重大多数是通过试压来精确测定的。但为了能使压制顺利进行，都应进行单重计算，计算方法如下：

按合金产品的体积计算：$W = VdK$　　(9.2-14)

式中，W 为压坯单重，g；V 为烧结后产品体积，cm^3；d 为合金密度，g/cm^3；K 为生产过程中的重量损失系数，一般取 1.01 ~ 1.02。

按压坯相对密度计算：$W = d_0 dV_1 K$　　(9.2-15)

式中，W 为压坯单重，g；d_0 为压坯密度与合金密度之比；V_1 为压坯体积，cm^3。

按比例法计算：$W_1 = \frac{d_1}{d_2} \times W_2$　　(9.2-16)

式中，W_1 为需计算的压坯单重，g；d_1 为需计算压坯单重的合金密度，g/cm^3；d_2 为已知合金的密度，g/cm^3；W_2 为已知合金压坯单重，g。

在生产中，对经常生产的合金牌号，其各型号的合金密度和单重都列入表格中。

3) 压坯高度的控制　在非自动压力机上进行压制时，压坯高度均用限制器进行高度控制，其高度按下式计算：

$$h = h_1 + h_2 + h_3 - h_4 \qquad (9.2\text{-}17)$$

式中，h 为限制器高度，mm；h_1 为上模冲高度，mm；h_2 为下模冲高度，mm；h_3 为压坯高度，mm；h_4 为模具高度，mm。

用限制器进行高度控制时，必须注意混合料粒度的差异，保证压坯有最佳的密度。在生产中除用限制器进行高度控制外，还可用压力进行控制，但压坯质量与混合料的压制性能有很大关系，经常出现压坯尺寸不合格和“未压好”的现象。因此，生产上较少用此方法控制压坯高度。

4) 模具设计　硬质合金压制模具的设计基本参数如下：

混合料的压缩比：随混合料粒度变细，松装密度越小，此类粉末进行压制时的压缩比越大，通常为 2.5 ~ 4.0。

产品线收缩系数：线收缩系数与压坯相对密度有关，相对密度增大时，线收缩系数减小；未制粒的混合料收缩系数大于制粒料。此外，还与成形剂类型和加入量有关，如以石蜡作成形剂时，其加入量在压坯中所占体积分数较大，此时线收缩系数相应增大，一般为 1.18 ~ 1.30。

单位压制压力：在模具设计中，必须了解压坯单位压制压力，以便进行模具强度计算。WC – Co 类硬质合金的压制压力大约为 10 ~ 15 kN/cm^2，钢结硬质合金的单位压制压力为 16 kN/cm^2 左右。压制大尺寸制品时，考虑到外摩擦力的影响相对减小，故所需要单位压制压力亦应减小。

侧压力：一般取 0.3 ~ 0.4 p（单位压制压力）。

除以上基本参数外，必须了解模具材料允许的最大应力范围等数据。由于硬质合金混合料的压力很小，其侧压力也低，因此，常用 T10 碳素钢作模具，其模具壁厚为 10 ~ 20 mm就能满足使用要求。制作模具时，工作面要求表面粗糙度比较小（Ra0.1 μm）、上下模冲与模壁间的配合间隙合理（0.03 ~ 0.05 mm）。制作整体模具时，还需考虑脱模锥度（0.5° ~ 1°）。

5) 模具结构　根据所生产的产品类型设计模具结构，一般可分为组合模具、整体模具、双向压制模具、自动压机用模具等。可拆卸式模具（图 9.2-9）只能在带侧压的压力

机上进行压制，一般用来生产 WC－Co 长条、薄片类产品，如木工刀具。此类模具制作简单，装料、脱模方便，可保证产品的尺寸精度及密度均匀。整体模具（图 9.2-10）结构简单，由上下模冲、阴模、垫块及限制器组成。双向压制模具（图 9.2-11）在压制时实现了上、下模冲同时对粉末施加压力，保证压坯沿高度方向的密度均匀，可用来生产长径比较大的硬质合金实心棒及硬质合金管。虽然，此类模具结构较为复杂，但操作简单，生产效率高。自动压机用模具（图 9.2-12）一般采用硬质合金（6%～15%Co）制作模具的阴模，并将冷阴模压入热钢套中，以保证硬质合金阴模与钢套的紧密配合。由于采用了硬质合金材料，不仅阴模内壁表面粗糙度小，而且提高了模具的使用寿命，使产品尺寸精度得到保证。

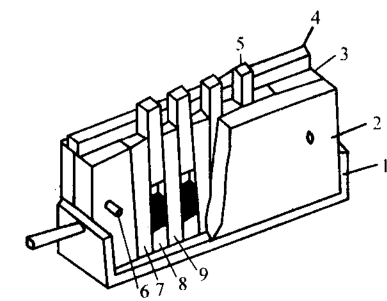


图 9.2-9 可拆卸式模具
1—托板；2—夹板；3—侧板；4—限制器；5—冲头；6—销子；7—侧衬；8—底垫；9—中衬

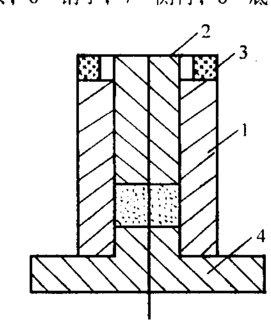


图 9.2-10 整体圆形模具
1—阴模；2—冲头；3—限制器；4—底垫

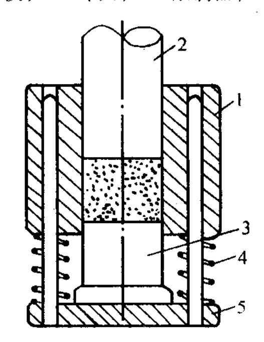


图 9.2-11 带弹簧的双向加压压模
1—阴模；2—上冲头；3—下冲头；4—弹簧；5—底垫

(2) 冷等静压成形

1) 冷等静压成形原理 冷等静压成形是将硬质合金混合料装入采用天然橡胶、聚苯乙烯等高分子材料制作的软包套内，密封后放入高压容器中，利用高压液体产生的均衡静压力直接作用于包套内的粉末体上，使粉末在各个方向上均衡受力而压制成形。该方法制品成形率高，成形过程中无粉末与模壁的摩擦力产生，且各方向上的压力均等，因此，可

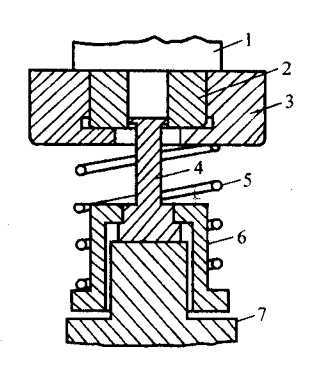


图 9.2-12 自动压制用压模
1—上冲头；2—硬质合金阴模；3—钢套；4—下头；5—弹簧；6—定向器；7—砧座

用低廉的模具费用制备形状复杂、特别是细长的和特大的制品。等静压制的坯块强度高、密度均匀，图 9.2-13 为金属 Mo 粉模压和冷等静压成形制品的密度分布。可以看出，冷等静压制品沿高度方向的密度十分均匀，所以，冷等静压成形广泛应用于大直径棒材、管材、顶锤及难成形的异型产品的生产。根据粉末装填和受压形式可分湿式（wet bag）和干式（dry bag）二类型。图 9.2-14 和图 9.2-15 分别是湿式和干式冷等静压的示意图。

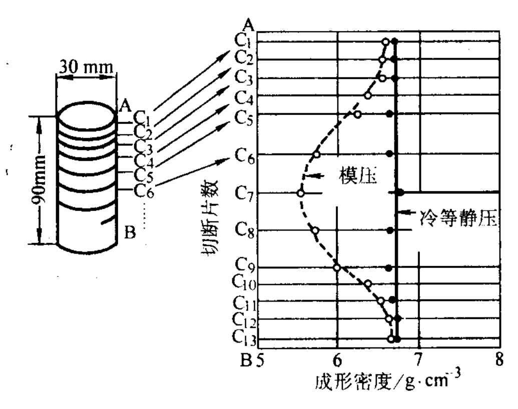


图 9.2-13 金属 Mo 粉模压和冷等静压成形制品的密度分布

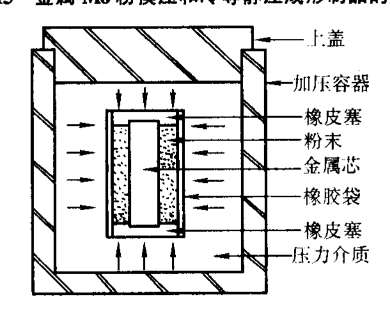


图 9.2-14 湿式冷等静压示意图

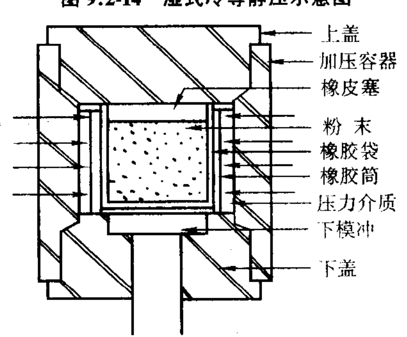


图 9.2-15 干式冷等静压示意图

用湿式等静压压制时，将装入粉末并密封好的软模袋浸泡在液体压力介质中，高压液体直接作用在软模袋内的粉末上而压制成形。此方法可压制大尺寸制品，如硬质合金压缸，长径比大的大尺寸棒材等，但装模、脱模过程复杂，且模具寿命短，压制品尺寸精度和表面光洁度差。

干式等静压与湿式等静压的区别是软模袋无需浸泡在液体压力介质中，软模袋外衬有多孔金属护套板，软模套固定在压力容器中，压制品可从上面或下面取出。这种方法的优点是装模、脱模过程简单，可实现自动化操作，生产效率高（10～15 个/min）、制品尺寸精度高，模具寿命长。

2）冷等静压成形工艺　模具制作：使用的软模套材料应有较高的弹性和强度，工作时的变形量不宜太大，所选择的材料不能与压力介质有作用，又不能黏附粉末。热塑性软树脂是目前制作模套的主要材料，其主要成分是：聚氯乙烯树脂、邻苯二甲酸二丁酯、三盐基硫酸铅及硬脂酸。将上述原料按一定比例混合均匀后，在 160～180℃ 下进行搅拌塑化，塑化后的塑料注入准备好的模套中（模套和型芯加热到 130～140℃），冷却后就得到所需要的软模套。制作软模套时，模芯尺寸的确定必须考虑粉末压制收缩系数和烧结收缩系数，其放大系数视硬质合金牌号和产品尺寸、形状而确定。例如，YG8 合金的放大系数为 1.5，YT15 合金的放大系数为 1.6。压制有内孔的产品时，由于内孔无压制收缩系数，因此，YG8 合金的放大系数为 1.21，YT15 合金的放大系数为 1.24 左右。

成形工艺：冷等静压成形前的混合料质量明显影响着压制坯块的质量，流动性好的混合料在装填模套时能使粉末充填均匀，压制时能收缩均匀，从而保证压制品的尺寸和密度。形状简单的产品可以使用模压产品使用的成形剂，形状复杂的产品需使用制粒混合料。采用振动装模可使混合料分布均匀且较密实。特别要注意的是软模套必须密封得很好，以防止压力介质液体在卸压时因弹性后效而渗入模套中。压制压力一般在 6 000～18 000 N/cm^2 范围内，形状简单、管材及薄壁产品压制压力小于 10 000 N/cm^2

（3）增塑粉末挤压成形

1）挤压成形的基本原理　硬质合金混合料进行塑化处理后，放入挤压料筒内，在筒的出口端安装所需产品尺寸的挤压模具，挤压机的压力通过挤压杆传递给混合料，混合料在压力作用下以一定的速度通过挤压模（图 9.2-18），使混合料被挤压成具有一定尺寸、形状的制品。挤压时混合料所受应力状态和流动状态如图 9.2-16、图 9.2-17 所示。由于混合料与模壁之间的摩擦力的作用，靠近模壁的物料（V_2）先向上流动，然后再向下流动进入模具定径带，中心部位混合料不受摩擦力的影响，流动速度比外层快（超前流动），因此，经常出现挤压制品中心部位的密度比外层低的现象。

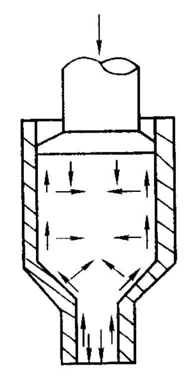


图 9.2-16　挤压时混合料的应力状态

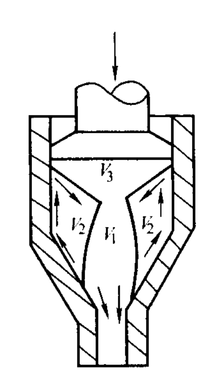


图 9.2-17　挤压时混合料的流动状态

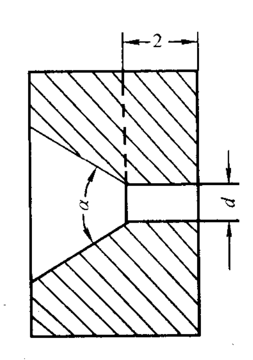


图 9.2-18　挤压模具结构

2）挤压成形工艺　硬质合金混合料挤压成形的关键技术是增塑剂的选择。早期主要使用单一石蜡为增塑剂，但是随硬质合金特大、特小及特殊功能挤压制品的出现，石蜡已不能满足工艺要求，目前，则采用高分子聚合物、塑料及改性橡胶为增塑剂主要成分，同时，大多数生产厂都采用多组元成分的增塑剂，以满足挤压过程及后续工序的要求。例如，美国通用电气公司使用淀粉、阿拉伯橡胶和树脂；德国硬质合金生产厂家采用地蜡、硬石蜡和石蜡油的混合物；英国使用水溶性纤维和聚丙烯酰胺。与此同时，还要加入某些表面活性剂。若增塑剂成分选择合理的话，其加入量亦可以大大减少（由原来的 8%减少到 6%），且挤压出的棒材具有较高强度，同时有很好的韧弹性。

硬质合金混合料挤压过程的每一步工艺控制都十分重要。应根据成形剂种类和挤压制品直径大小的不同，选择合适的挤压温度和挤压速度。一般来说，挤压温度为 30～50℃，挤压速度为 50～180 mm/min；当增塑剂加入量较多、挤压温度过高时，由于粉末颗粒表面增塑剂厚度增加，使挤压力急剧下降，造成挤压坯密度、强度过低；挤压速度太慢时制品容易出现“竹节”状，挤压速度太快时制品易出现密度不高且不均匀，严重时会发生断裂。

3）挤压模具的设计　硬质合金挤压成形时，要保证制品的质量，除挤压过程的工艺参数要控制得当外，模具的合理设计相当重要。最简单的挤压模具结构如图 9.2-19 所示。设计时，定径带的长度（L）、挤压嘴的内径（d）以及挤压角（α）是关键参数。挤压制品的压缩率可用下式进行计算：

$$K = \frac{D^2 \times d^2}{D^2} \times 100\%$$

生产实践表明，当压缩率小于 90%时，制品密度低，易出现裂纹，通常设计模具时 $K \geqslant 95\%$。定径带长度可按 $L=(3 \sim 5)\,d$ 进行设计，定径带短时，制品的弹性后效大，制品容易出现裂纹，过长的定径带又会出现由于内应力的增加而使制品产生纵向裂纹。挤压角一般为 40°～75°，60°最为合适。锥角太小，混合料超前流动现象严重，制品中心密度

低；锥角太大，挤压力增加，制品易产生横向裂纹。

4）挤压设备　近年来硬质合金挤压成形技术，无论在挤压工艺或者挤压设备方面都取得了很大的进展。目前已能生产直径为0.5～34.0 mm、长度为3 m的棒材和外径为0.45 mm、内径为0.02 mm的管材等，产品品种日益增多，如整体铣刀、螺旋铣刀、微型钻头、带2～3个内螺旋冷却液孔的整体钻头。挤压设备也已经从单模挤压机发展到多模挤压机（同时挤压出18根产品）。挤压设备通常采用两种方式，即柱塞式和螺杆式真空挤压机，前者是间歇式工作，但具有压力高、真空好、易清洗的优点；后者可连续工作，生产效率高，挤压力稳定的优点，但清洗比较复杂。日本、德国、意大利、美国、瑞士等国家都能生产真空粉末挤压机。德国Dorst公司生产的螺杆式真空粉末挤压机是目前世界上较为先进的挤压机（图9.2-19）。挤压机采用计算机控制挤压速度和挤压温度，并且安装了应力测试装置，对硬质合金混合料挤压过程的应力变化可进行跟踪。此外，各生产厂家根据自己生产的需要对挤压机进行了改造，以便适用于新产品的开发和提高生产效率，如，德国Konrad Fridris公司对德国Dorst公司的真空粉末挤压机进行了改造，现已能同时挤压出18根硬质合金产品，大大提高了生产效率。

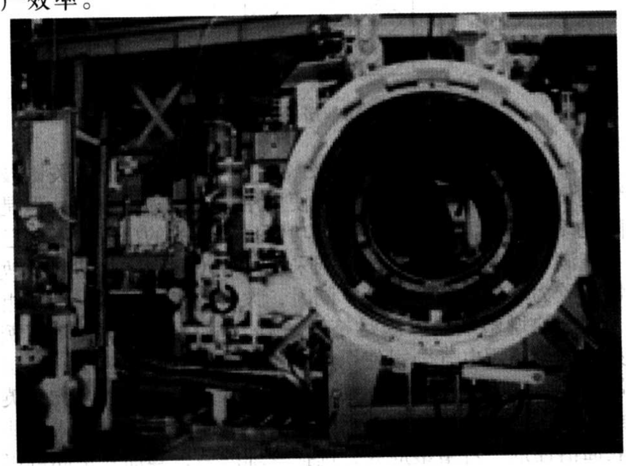


图9.2-19　Dorst真空粉末挤压机

1.2.3　硬质合金烧结工艺

（1）硬质合金烧结过程

烧结是将多孔的硬质合金混合料压坯加热到一定的温度并保持足够的时间，从而得到所需力学性能的致密合金制品。烧结工艺对硬质合金产品的性能和显微组织有着决定性的影响。硬质合金的烧结过程属多元系液相烧结，烧结方法有：氢气烧结、真空烧结、热压、真空－压力烧结、热等静压。近年来，为制备超细晶粒硬质合金，微波烧结、放电等离子烧结等工艺得到了研究和利用。

WC－Co及WC－TiC－Co合金的烧结过程基本上包括四个阶段：脱除成形剂及预烧结（≤800℃）；固相烧结（800℃～合金共晶温度）；液相烧结（合金共晶温度～最高烧结温度）；冷却（烧结温度～室温）。

硬质合金压坯脱除成形剂时，由于温度不断升高，成形剂开始分解或者汽化，并且由压坯中心不断向外层渗透、扩散，直至从压坯表面排出。与此同时，压坯中钴和钨的氧化物被还原，粉末颗粒间的应力逐步消除，黏结相金属粉末发生回复和再结晶，粉末颗粒间开始发生表面扩散。随着温度的升高，烧结体中开始出现共晶液相。在出现液相前，固相反应随温度的升高而加剧，此时扩散速度增加，粉末颗粒塑性流动增强，烧结体发生明显的收缩。出现液相后烧结体急剧收缩，WC晶粒长大并形成骨架。

从WC－Co伪二元系相图（图9.2-20）中可看出，工业生产的WC－Co合金均属过共晶合金，如图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ所示成分的合金。由于硬质合金混合料很难达到理想中的均匀状态，同时烧结过程的升温速度较快，实际烧结过程是不平衡烧结过程。因此，当压坯达到共晶温度前固溶体成分不符合$a''a'$线，常滞后于$a''a'$线的变化。同时，在实际烧结过程中，压坯在共晶温度下并不保温，γ固溶体的成分也达不到a'点，此时压坯中不会出现液相，只有继续升高温度时，碳化钨在γ固溶体中的溶解度不断增加，当固溶体中WC含量达到a''点时，烧结体内才会出现共晶体液相，液相成分如d点，继续升高温度时，液相成分沿dc线变化。实际上，此时烧结体内仍然有大量的WC含量低于a''点的γ固溶体。当烧结温度升高时（1 400℃），WC继续向固溶体中溶解，并不断进入液相中，液相成分沿abc直线变化，直到b点时，才完全进入液相。此时，液相成分为bc线上的各点成分，若在此烧结温度下有足够的保温时间，即液相成分达到c点时，烧结体就能处于平衡状态。因此，硬质合金不平衡的烧结过程有如下特点：①由于升温过程中严重的热滞后，烧结温度达到共晶温度以上时才会出现液相；②烧结体内各小区域里出现液相的时间是不相同的；③当烧结过程中保温时间足够时，烧结体内各部位的液相成分才会相同。

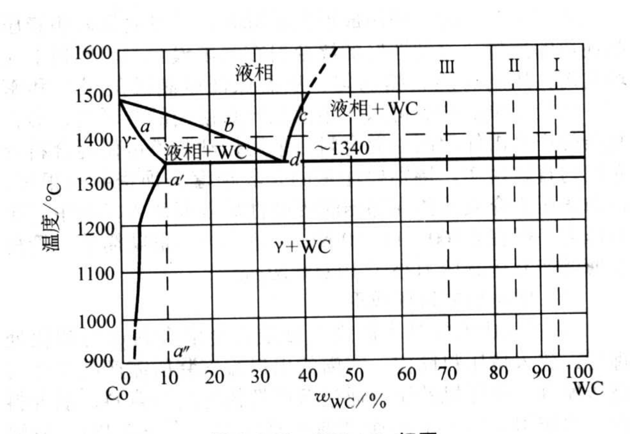


图9.2-20　WC－Co相图

（2）硬质合金烧结过程组织结构的变化

在硬质合金生产中，由于混合料中成分达不到理想的均匀状态及升温速度较快等因素造成不平衡外，同时混合料中总有游离碳或碳化二钨存在，从而使烧结过程中合金组织结构发生复杂的变化。

若混合料中含有游离石墨时（WC＋Co＋C），当烧结温度为1 280～1 300℃时，烧结体内出现WC＋γ＋C三元共晶体，在1 320℃时还会出现Co＋C二元共晶体。此时，烧结体内出现液相的温度要低一些，液相量也将增加（钴含量相同）。当烧结体内游离碳很高时，烧结体在冷却过程中出现WC＋Co＋C三元共晶，合金组织中出现游离石墨。图9.2-21为WC－16%Co合金的WC－Co伪二元系合金相图的垂直截面图，从图中可以看出混合料中碳含量对烧结合金的组织结构有明显的影响。当混合料中含有W_2C或者碳含量过低时（$WC+Co+W_2C$），三元共晶体（WC＋γ＋η）的温度较高（1 370℃），烧结体内出现液相的温度较高，此时由于一部分钴形成了三元化合物（$Co_xW_yC_z$），从而使烧结体内液相量相对减少，此时烧结合金的组织为WC＋γ＋η。

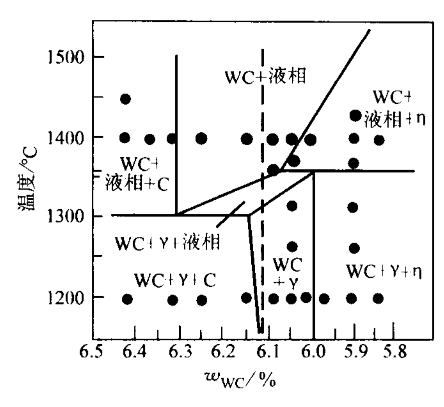


图 9.2-21　WC－16%Co 合金的 WC－Co 伪二元系合金相图的垂直截面图

WC－TiC－Co 合金的烧结与 WC－Co 合金的烧结过程类似，但是，该合金体系中还存在（TiW）C＋Co 二元共晶（1 360～1 380℃）和（TiW）C＋Co＋C 三元共晶（1 260～1 270℃），烧结合金组织结构更为复杂。

（3）硬质合金烧结过程中的 WC 晶粒长大

1）WC 晶粒长大机制　混合料经高温烧结后，合金中 WC 平均晶粒尺寸大于混合料中 WC 的平均晶粒尺寸，一般都将这一现象称为晶粒长大。在硬质合金烧结过程中 WC 晶粒长大主要是 WC 粉末颗粒聚集再结晶和液相重结晶两种形式。聚集再结晶发生在固相烧结阶段，这阶段中，随着 WC 颗粒间接触面的增加，扩散作用加强，大尺寸颗粒中的晶界消失，从而形成粗大 WC 晶粒。温度越高、烧结时间越长，聚集再结晶的程度就越大。除此之外，制备混合料时球磨时间越长，WC 晶格畸变严重，晶格缺陷增多，聚集再结晶现象越明显。当烧结温度不断升高，烧结体内出现液相后，一些 WC 晶粒开始溶解在液相中，并又在另一些 WC 晶粒上析出，这一过程称为 WC 的溶解－析出过程。这是因为 WC 在钴中有较大的溶解度，同时，球磨后的混合料中 WC 粉末的粒度分布是不均匀的，颗粒尺寸小、形状复杂的 WC 颗粒具有较高的表面能，因此，当烧结体内有液相存在时，细小的、高能量的 WC 颗粒首先溶解于液相。在保温阶段，WC 的溶解－析出形成动态平衡时，尺寸小的晶粒消失，而尺寸较大的 WC 晶粒不断长大。

2）影响 WC 晶粒长大的因素　烧结体内液相量是影响 WC 晶粒长大的重要因素。成分一定的烧结体内液相量随温度的升高而增加，以 WC－15%Co 合金为例，当温度为 1 340℃、1 400℃、1 500℃ 时，液相量分别为 23.8%、24.1%、25.6%（质量分数）。同时，由于 WC 在液相中的溶解度和溶解速度也随温度的升高而增大，故稍微提高一些烧结温度，WC 晶粒就会明显长大。合金中的钴和碳含量明显影响合金液相量，例如，1 400℃时，钴含量为 6%、15%、20%的合金，液相量分别为 9.7%、24.1%、31.9%。由此可见，随合金中钴含量的增加，WC 晶粒长大趋势越大。烧结体内碳含量增加时，不仅液相出现的温度降低，同时液相量增加，因此，合金中 WC 晶粒随碳含量的增加而长大（图 9.2-22）。

（4）黏结相成分与结构的变化

硬质合金黏结相的成分和结构对合金的力学性能有重大影响，特别是黏结相中 W 含量的高低对合金性能有明显的影响。图 9.2-23 中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ表示不同牌号合金中黏结相中的 W 含量的范围。从图中可以看出，高钴合金（1－WC－20%Co）黏结相中 W 含量增加时（图中的Ⅲ区），W 固溶强化黏结相的效果增强，合金的塑性变形抗力增加，从而使合金强度得到提高。而低钴合金（2－ WC－6%Co）随 W 含量的增加，强度下降。对相同成分的硬质合金，影响黏结相成分的主要因素是碳含量与合金烧结后的冷却速度。合金中碳含量越高，黏结相中 W 含量就越低；当合金中碳含量增加到要出现游离碳时，此时黏结相中 W 含量仅为 1%～2%。与此相反，当合金中碳含量低至出现 η 时，W 含量则增加到 9%－11%。烧结后冷却速度亦明显影响黏结相中的 W 含量，冷却速度较快时，WC 来不及从液相中析出或者析出数量较少，因而使黏结相中 W 含量增加（表 9.2-8）。

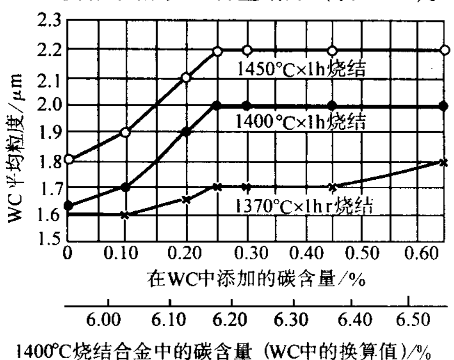


图 9.2-22　WC 晶粒度与合金碳含量及烧结温度的关系

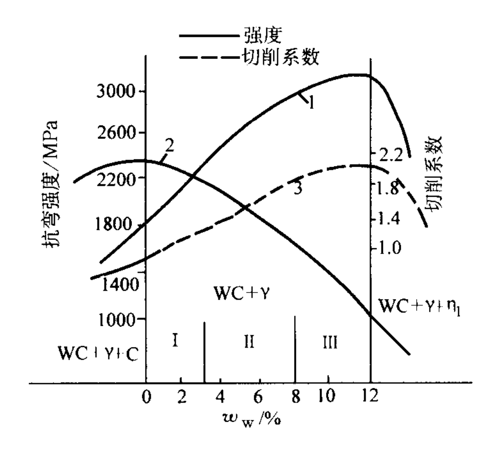


图 9.2-23　黏结相成分对合金性能的影响

1—WC－20%Co；2—WC－6%Co；3—WC－8%Co

表 9.2-8　冷却速度对 WC－Co 合金黏结相成分的影响

合金成分		烧结温度/℃	≥1 000℃时冷却速度/℃·min⁻¹	黏结相中 W 含量/%	黏结相晶格常数/nm
化学成分	相组成				
WC－3%Co	WC＋γ	1 500	100	3.3	—
			10	2.19	—
WC－6%Co	WC＋γ	1 470	100	1.92	0.357 8
			10	0.7～1.0	0.356 1
WC－8%Co	WC＋γ	1 470	100	1.28～1.13	0.355 8
			10	1.08	0.355 6
WC－15%Co	WC＋γ	1 460	100	1.41～1.50	0.356 5
			10	0.89	0.355 4

（5）硬质合金烧结工艺

硬质合金的烧结方式一般可分为：氢气烧结，真空烧结，热压，真空－压力烧结及热等静压。

1）氢气烧结工艺　氢气烧结时炉内气体成分较为复杂，炉气中各主要成分与烧结体组份可发生以下化学反应：金属氧化物的脱氧反应，碳化钨的脱碳反应，成形剂裂解时的增碳反应，碳化钛、碳化钽的增氧反应。在硬质合金氢气烧结过程中，黏结金属钴表面形成的氧化物薄膜可以完全被氢和

碳还原。当混合料中含有游离碳时，CoO被碳还原的温度为500℃。若硬质合金在水蒸汽含量大于7～100 mg/m³的氢气中烧结时，会发生碳化钨的脱碳反应而生成η相（反应温度1 000℃以上），从而使烧结体体积膨胀，孔隙度增加。对WC－TiC－Co合金而言，即使氢气中水含量并不太高，也会使合金增加氧和游离碳的含量，使总碳量降低，且脱碳程度随碳化钛含量的增加而增大。因此，在工业生产中，为了避免合金脱碳常常采用添加石墨颗粒的氧化铝粉末（石墨添加量为0.1%～0.7%）作为烧结填料，使氢气中的水蒸气与填料中的石墨颗粒作用，而不能与烧结体直接接触。另外，由于炉内气氛中含有一氧化碳和甲烷，会使烧结体渗碳（反应温度1 000℃以下）。渗碳反应在固相和液相烧结阶段均可能发生，因此，在实际生产过程中，必须严格控制混合料中的碳含量、氧含量、氢气中的水含量和填料中的碳含量，才能使脱氧、脱碳、渗碳反应达到平衡，从而得到最佳合金组织的产品。

硬质合金氢气烧结大多采用连续推舟的高温钼丝烧结炉，工业生产中通常采用卧式钼丝马弗烧结炉（生产WC－Co合金）和卧式圆管钼丝烧结炉（生产WC－TiC－Co合金），图9.2-24为连续推舟钼丝烧结炉。不同牌号、尺寸和用途的硬质合金的氢气烧结工艺是不相同的，最佳烧结温度、烧结时间、填料种类、升温速度的选择常常需要通过多次生产试验和长期实践才能确定下来。通常使用露点较低（－40～－70℃）的氢气才能得到组织合格的硬质合金产品。表9.2-9为工业生产硬质合金氢气烧结的工艺。

2）真空烧结工艺　烧结体在负压的气体介质中进行烧结的过程称为真空烧结。真空烧结硬质合金时。炉内压力一般为100 Pa左右。目前，真空烧结工艺不只局限于TiC基硬质合金，在WC－Co硬质合金烧结中得到广泛应用，一些先进硬质合金生产厂甚至淘汰了氢气烧结。

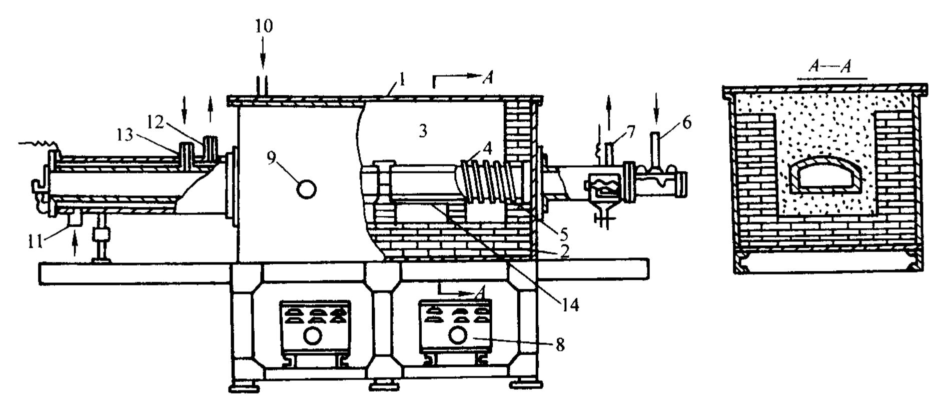


图9.2-24　连续推舟钼丝烧结炉

1—炉壳；2—轻质砖；3—氧化铝；4—钼丝；5—炉管；6—压缩空气进口；7—氢气出口；8—调压器；9—辐射高温计；10—炉壳氢气入口；11—冷却水入口；12—冷却水出口；13—氢气入口；14—耐火材料

表9.2-9　WC－Co硬质合金氢气烧结工艺

合金牌号	填料碳含量/%	装舟量/kg	氢气流量/格	推舟速度/舟·min⁻¹	烧结温度/℃ 一带	二带	三带
YG3、YG6、YG8N	0.1～0.2	7～8	0.7～0.8	1/50	400～500	1 430～1 440	
YG15	0.1～0.2	8～10	0.7～0.8	1/25	450～550	1 390～1 400	1 400～1 410
YG4C、YG8C	0.1～0.2	8～10	0.7～0.8	1/50	400～500	1 450～1 460	
YG12C、YG13C	0.1～0.2	8～10	0.7～0.8	1/25	450～550	1 430～1 440	1 450～1 460
YG20C	0.1～0.2	8～10	0.7～0.8	1/50	400～500	1 250～1 270	1 450～1 460
YG8	0.1～0.15	7.5	0.7～0.8	1/80	400～500	1 410～1 420	
YG6X	0.1～0.15	7～8	0.7～0.8	1/50	400～500	1 360～1 370	

真空烧结时，随着温度的升高，比表面较大的混合料所吸附的大量气体（物理吸附和化学吸附）在负压作用下能迅速被解吸，混合料粉末表面得到净化和活化，使固相烧结阶段时黏结金属与碳化物之间的扩散过程加快。因此，黏结金属（Co、Ni、Fe）对硬质相（WC、TiC）的润湿性得到明显的改善，特别是TiC含量较高的WC－TiC－Co硬质合金及TiC基硬质合金效果更为明显。例如，1 500℃、氢气烧结时，钴对TiC的润湿角为36°，而真空中仅为5°，因此，合金可以在较低的温度下进行烧结。由于炉内气氛纯度提高，使气－固之间的增氧、氮反应难以实现，避免了烧结气氛中氧、氮对混合料的影响，同时亦避免了水蒸气使WC的脱碳反应。与此同时，烧结体内的Si、Mg、Ca等杂质元素在真空下较易还原或挥发，降低了合金内的杂质含量。例如，真空烧结WC－Co合金中的孔隙度由氢气烧结的A_{06}降低到$A_{04}-A_{02}$，WC－10%Co合金黏结相中溶解的钨含量由5.8%提高到7%，黏结相得到强化使合金的机械性能得到不同程度的提高。但是，硬质合金真空烧结时应该注意如下两个问题。

① 液相烧结过程中黏结相金属蒸气的蒸发　钴的蒸气压可按下式进行计算：

$$\lg p = 11.928 - \frac{19.968}{T} \qquad (9.2\text{-}18)$$

式中，p为金属在给定温度下的蒸气压力，Pa；T为蒸发时的热力学温度，K。

由上式可以看出，钴的蒸发与实际温度、炉内压力、液相烧结时间有关。烧结温度越高，钴的蒸气压越高，因而钴蒸发

损失愈大。温度一定时，炉内压力越高，钴蒸气压愈小，钴蒸发损失愈小；

钴含量越高、烧结时间越长，钴蒸发损失增大。例如，温度为 1 400℃时，经计算钴的蒸气压为 133.3 Pa，1 460℃时为 165.6 Pa。YT15 烧结体在 1 550℃保温 1 h 的试验结果表明，炉内压力 13.33 Pa 时，钴含量损失 2%左右；炉内压力 133.3 Pa 时，钴含量损失 1%；炉内压力为 1 333 Pa 时，钴含量不发生明显的变化。因此，真空烧结时为了补偿黏结金属的蒸发损失，只需将黏结金属含量提高 0.2% ~ 0.5%左右就可保证合金的成分。

② 烧结体的碳含量降低 真空烧结时，当烧结体进入固相烧结后，烧结体内金属氧化物和游离炭必然按下列反应式进行反应：

$$MeO + C \longrightarrow CO\uparrow + Me \quad (9.2\text{-}19)$$

$$MeO + 2C \longrightarrow CO\uparrow + MeC \quad (9.2\text{-}20)$$

试验表明，烧结体内的铁、钴、镍的氧化物按反应式 (9.2-19) 被还原；钨、钼、钛的氧化物按反应式 (9.2-20) 被碳化而生成碳化物。此时，烧结体内氧含量降低的同时，合金内的游离炭与总碳都将会下降，脱碳反应主要发生在 1 000℃以下，且碳的损失随炉内真空度的提高而增大。例如，真空度为 13.3 ~ 6.65 Pa 时进行烧结时，混合料的碳含量比正常量高 0.2%左右，即可保证合金的正常组织。特别应该指出的是，采用氢气烧结 TiC 基硬质合金时，总含有少量的 TiO，而采用真空烧结时，有利于 TiO 与 C 的碳氧反应向生成 CO 的方向进行，增加了 TiC - WC 含碳量，改善了合金的质量。

③ 真空烧结工艺的选择 真空烧结时，由于碳量的损失，一般需提高混合料的含碳量，其途径是提高 WC 或 TiC - WC 固溶体的碳含量。同时，碳含量提高的数量与所采用的成型剂种类、脱除成型剂的方式、合金牌号及选择的烧结工艺有关。例如，采用石蜡为成型剂，氢气脱蜡及氢气预烧，1 440℃真空烧结 YT14 合金时，经批量生产后确定，选用6.10% ~ 6.18%碳含量的碳化钨和配炭比为理论配比的 99% ~ 100%的复式碳化物即可满足正常生产合金的需要。

由于真空烧结改善了烧结体内的粘结金属对硬质相的润湿性，促进了烧结过程的进行，因而能降低烧结温度或者缩短烧结时间。但是，具体烧结温度和烧结时间的选择视合金牌号而制定。例如，YT30 合金氢气烧结工艺是在 1 510℃下烧结 2 h。而真空烧结工艺在 1 480℃下烧结 0.5 h 就可以获得很好的烧结效果。

真空烧结时，为保证烧结后合金中的黏结金属成分与合金牌号所规定成分的一致性，炉内真空度必须进行严格控制。当真空度为 0.133 Pa 时，钴、铁、镍的沸点分别为 1 494℃、1 321℃、1 240℃，而真空度为 1.33 Pa 时，钴、铁、镍的沸点分别提高到 1 694℃、1 470℃、1 400℃。此时，合金液相沸点提高，黏结金属损失量显著减少。因此，真空烧结的液相烧结阶段真空度控制在 13.3 ~ 1.33 Pa 是较为适宜的，而在固相烧结阶段则应将真空度提高到 0.133 Pa 以上，以便使烧结体内的碳氧反应进行完全。

3) 热等静压工艺 采用氢气烧结或真空烧结制备的硬质合金组织结构中存在一定数量的残留孔隙及缺陷，这些残留孔隙及缺陷直接影响着合金的机械性能和使用性能。因此，降低硬质合金孔隙度和减少合金内部组织缺陷是制备高性能硬质合金的关键。1967 年美国肯纳公司首先将热等静压技术应用于硬质合金生产中。

热等静压实质上是将烧结硬质合金或硬质合金粉末压坯在高温下进行等静压制的一种工艺。硬质合金经热等静压后可大幅度降低合金的孔隙度，抑制晶粒长大，使合金具有良好的组织结构，从而提高了合金强度、改善了合金的疲劳强度和冲击韧性，延长了合金的使用寿命。由于热等静压具有一系列的优越性，已成为硬质合金生产中的重要工艺技术，在该技术推广使用过程中，热等静压技术本身也得到了迅速的发展。

① 普通热等静压（100 ~ 200 MPa） 将烧结后的硬质合金产品制品装入热等静压设备中，于高温、高压下使合金中残余孔隙封闭，达到理论密度。其机理是：制品在热等静压过程中，高温和三维压力作用下液态黏结金属具有较高的流动性，原子迁移速度加快，更容易充填孔隙，使合金致密化程度提高。在硬质合金传统的烧结工艺中，合金孔隙度一般为 0.1% ~ 1.0%，而经过热等静压的合金孔隙度可降低到 0.000 01%以下，甚至可使合金完全致密化。同时，传统烧结工艺制备的硬质合金中通常残留有游离石墨或脏化孔洞，热等静压后的合金中游离石墨全部扩散消失、脏化孔洞得到封闭。

硬质合金热等静压过程中的压力、温度和时间是消除孔隙、缺陷和控制晶粒长大的关键参数如果这些参数的选择或配合不当，则合金中仅部分孔隙被充填或形成粗大的 WC 晶粒。对 WC - Co 硬质合金而言，预烧后的合金进行热等静压的工艺是：1 300 ~ 1 500℃，压力 100 ~ 150 MPa，加压时间 1 ~ 3 h，预烧结的合金密度严格控制在理论密度的 92%以上，并且应当消除合金中的连通孔隙，以保证压力气体有效地封闭孔隙。实际生产中，根据合金的牌号（钴含量）的不同选择工艺参数，钴含量越高，温度及压力越低。例如，1 450℃真空烧结 1 h 的 WC - Co 硬质合金制品，在 1 350℃、10 MPa 压力下热等静压 1 h 后所得合金的强度及孔隙造成的断裂频率如图 9.2-25、图 9.2-26 所示。表 9.2-10 为日本富士模具公司真空烧结标准牌号（D20、D40、D60）产品与经热等静压后产品的性能比较。由此可见，热等静压处理可显著提高硬质合金制品的强度，提高合金组织的均匀性和使用时的可靠性。

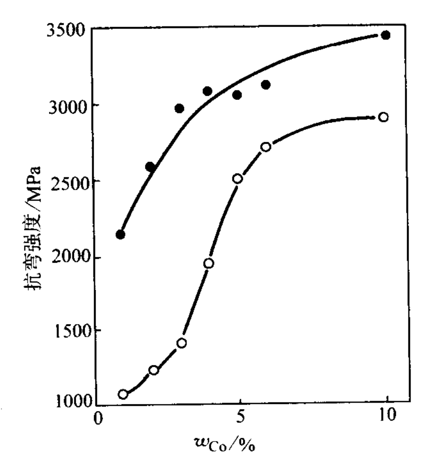


图 9.2-25 真空烧结和热等静压合金的强度对比

-○- 真空烧结合金（1 450℃ × 60 min）；

-●- 热等静压合金（1 350℃ × 60 min，100 MPa）

② 低压（10 MPa）热等静压 尽管热等静压能显著降低合金孔隙度，使合金力学性能得到明显提高，但这种方法采用的压力很高，因此设备价格昂贵，生产成本增加。同时，由于热等静压过程中温度难以精确控制，易造成 WC 晶粒的不均匀长大及出现"钴池"（钴聚集）等现象。为了克服热等静压的上述缺点，80 年代初，人们开始研究在低压下进行硬质合金热等静压的工艺，1984 年美国超高温公司研制出第一台低压热等静压设备。低压热等静压（或称为压力烧结）工艺是将硬质合金压坯的脱脂、烧结、热等静压三道工序合在一台设备中完成。在脱脂 - 烧结 - 热等静压工艺

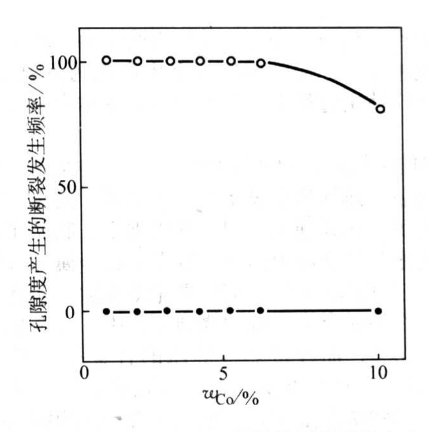


图 9.2-26 真空烧结和热等静压处理的合金孔隙造成的断裂频率对比

-○-真空烧结合金（1 450℃×60 min）；

-●-热等静压合金（1 350℃×60 min，100 MPa）

表 9.2-10 热等静压对 WC-Co 合金性能的影响

合金牌号	烧结方式	抗弯强度 /MPa	标准偏差 /MPa	波动系数 /%
D20（WC-6%Co）	真空烧结 热等静压	2 280 3 050	296 192	13.0 6.3
D40（WC-10%Co）	真空烧结 热等静压	2 720 3 500	293 179	10.8 5.1
D60（WC-10%Co）	真空烧结 热等静压	3 250 3 700	226 159	7.0 4.3

过程中，首先在450~550℃、真空或低压下进行脱脂，脱脂后的压坯继续在1 400~1 500℃进行真空烧结，真空烧结时为了保证合金的碳平衡，采用H_2/CH_4混合气体进行调节，在较高温度时采用氩气控制分压可防止钴的损失。真空烧结后期引入一定压力的气体（氩气、6 MPa以下）对烧结体进行热等静压。试验证明，在硬质合金烧结温度下直接对烧结体加压，较低的压力就能封闭合金内的孔隙，而且使合金内"钴池"减少，甚至完全消除。例如，压力为1.4 MPa时就能使WC-10%Co合金完全致密化；经压力为2.7 MPa的低压热等静压，产品的力学性能就能达到真空烧结+高压热等静压产品的性能水平（见表9.2-11）。

表 9.2-11 WC-Co 合金低压热等静试验结果

合金成分	工艺条件	合金抗弯强度/MPa
WC-6%Co（中颗粒）	真空烧结	3 395
	低压热等静压（1 MPa，1 420℃）	3 539
	低压热等静压（6.9 MPa，1 420℃）	3 886
	低压热等静压（21 MPa，1 420℃）	3 915
	真空烧结+热等静压（103 MPa，1 420℃）	3 082
WC-11%Co（粗颗粒）	低压热等静压（1 MPa）	3 496
	低压热等静压（6.9 MPa）	3 482
	真空烧结+热等静压（103 MPa，1 380℃）	3 221

低压热等静压对钴含量不同的合金性能影响不同，一般来说，低钴合金中微孔尺寸较大、数量较多，因此采用低压热等静压工艺烧结低钴合金，对消除合金中的孔隙和提高合金密度及抗弯强度的效果更为明显；同样，低压热等静压对提高超细硬质合金性能的效果十分明显，而对粗晶粒硬质合金性能的影响不大。由于低压热等静压将硬质合金生产的三个基本工艺集中在一台设备中完成，避免了由于产品在转移过程中的增氧而使合金中碳平衡破坏的现象，因此特别适用于超细硬质合金的制备。尽管低压热等静压设备价格高出真空烧结设备的50%，但却比真空烧结设备加上高压热等静压设备的价格低得多，因此，它在硬质合金生产中得到了广泛的应用。图9.2-27为德国ALD公司生产的低压热等静压设备（压力烧结炉），图9.2-28为典型的烧结工艺。

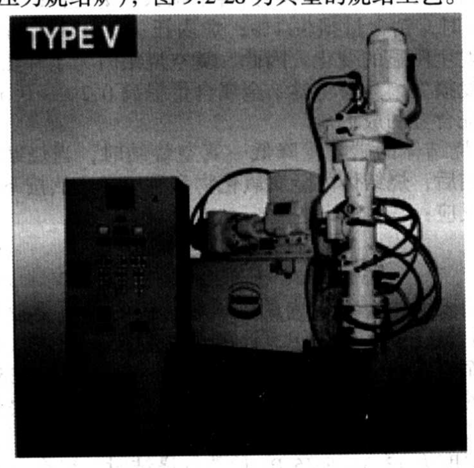


图 9.2-27 德国 ALD 公司生产的低压热等静压设备

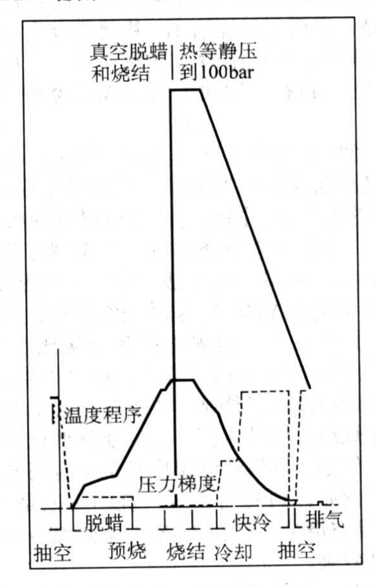


图 9.2-28 硬质合金典型的低压烧结工艺曲线

2 WC-Co 硬质合金物理性能及力学性能的测定方法

2.1 物理性能的测定

1）合金密度　单位体积合金的质量称为合金的密度，常用排水法进行测量。其原理是：根据阿基米德原理，合金在水中所受的浮力等于合金排除同体积水的质量。因此，测出合金在水中的质量便可以计算出合金的密度，计算公式如下：

$$D=\frac{W_1\times d}{W_1-W_2} \tag{9.2-21}$$

式中，D为合金密度，g/cm^3；W_1为合金在空气中的质量，g；W_2为合金在水中的质量，g；d为测定时水的密度，g/cm^3。

测定密度所采用的天平视试样大小而定。一般来说，小于15 g的试样用万分之一的天平；15~150克的试样用千分

之一的天平；大试样可用工业天平。试样的表面需清洁干净，不能有油污、填料等，试样在水中称重时，应排除表面的气泡，尤其是表面不光滑和带孔的试样，否则都将影响测量精确度。

2）合金矫顽磁力（H_C）　由于硬质合金中含有铁磁性物质——金属钴，因此具有铁磁性材料的磁学特性。将硬质合金产品放入磁场中进行磁化，当去掉外磁场后，合金仍然保留一定的剩磁，必须加一个相反的磁场才能消除合金中的剩磁，此时的磁场强度称为合金的矫顽磁力。此性能的测定一般在矫顽磁力仪上进行测定。测定时，为了提高测定数据的准确性，必须防止外磁场的干扰，在去磁线圈的附近不要放置强铁磁性的物资。

2.2　力学性能的测定

1）硬度　由于硬质合金具有很高的硬度，必须在洛氏硬度试验机上进行测定，洛氏硬度试验机上有 A、B、C 三种标尺。B 标尺用于测定硬度较低的材料；C 标尺用于测定热处理后的钢材；A 标尺则用于测定硬度较高的材料，如硬质合金。材料硬度的测定是在一定的载荷下将硬质压头压入待测材料的表面，开始测量时先施加 100 N 的预载荷，然后再施加主载荷并保持数秒钟。总载荷下金刚石压头压入的深度与预载荷下压入的深度差（h）即表示材料的硬度。表 9.2-12 列出了洛氏硬度机所用 A、B、C 标尺所对应的压头、载荷和所测定的硬度范围。使用洛氏硬度试验机测定硬质合金硬度时，可直接从试验机的刻度盘上读出。

表 9.2-12　A、B、C 标尺所对应的压头、载荷和硬度范围

标尺符号	材料硬度值对应的布氏硬度	压头类型	载荷范围/N	标尺允许的硬度范围	硬度代号
B	60～230	ϕ1.588 mm 钢球	1 000	25～100	HRB
C	230～700	顶角为 120°的金刚石圆锥	1 500	20～67	HRC
A	7 700	顶角为 120°的金刚石圆锥	600	70 以上	HRA

测量硬质合金产品硬度时，试样底面需经砂轮磨平，测量面应光亮，且无明显磨痕。硬质合金硬度高，易使金刚石压头损坏，从而使测定结果波动，因此，需采用一套硬质合金标准硬度块对测定值进行修正。同时，同一试样上各次测定的压痕间距离应不小于 1 mm。

2）抗弯强度　硬质合金属脆性材料，在弯曲时无明显塑性变形，最大弯曲应力容易测得，且试样容易制备，测定迅速简便。试验在材料试验机上进行，将合金试样放置于专用夹具上（要求夹具的上冲头与二支撑点的材料采用硬质合金）的二支撑点上，在试样中心点加一集中载荷，直至断裂，此时，单位面积上所受的力即为合金的抗弯强度。合金试样尺寸为 5 mm×5 mm×30 mm 或 5 mm×6.25 mm×25 mm，加载速度为 10～20 mm/min，按下式计算抗弯强度：

$$\sigma_{bb}=\frac{3P\times L}{2bh^2} \qquad (9.2\text{-}22)$$

若试样为圆形，计算公式为：$\sigma_{bb}=\dfrac{2.5P\times L}{D^3\times K}$　(9.2-23)

若试样为切削刀片，计算公式为：

$$\sigma_{bb}=\frac{2.5P\times L}{2\ (b-0.2h)\ \times h^2\times K} \qquad (9.2\text{-}24)$$

式中，σ_{bb} 为抗弯强度，MPa；P 为试样断裂时的载荷，N；L 为两支点间的距离，mm；b 为试样的宽度，mm；h 为试样的高度，mm；D 为试样的直径，mm；K 为截面系数。

试样表面状况明显影响测定结果，因此要求试样表面经研磨抛光，以使测定结果有可比性。由于硬质合金的抗弯强度与试样的体积、形状有密切关系，因此采用标准试样进行测定是比较合理的，我国硬质合金行业抗弯强度的执行标准为 GB/T 3851—1983。图 9.2-29 为测定硬质合金抗弯强度用夹具。

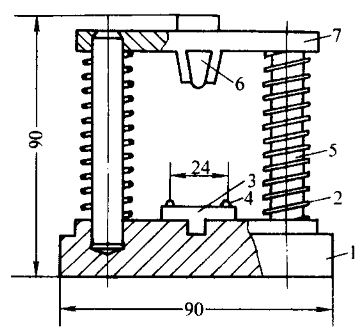


图 9.2-29　硬质合金抗弯曲试验用的夹具

1—钢底座；2—弹簧；3—放硬质合金支撑块的方座；4—硬质合金支撑块；5—导杆；6—硬质合金上压块；7—上压板

3）冲击韧度　冲击韧度是指硬质合金试样受冲击载荷折断时，单位面积上所消耗的冲击功。通常在摆式冲击试验机上进行（图 9.2-30）。由于硬质合金冲击韧度低，所以选用冲击能量较小的试验机，采用 3～6 kg 的摆锤，即可满足要求。测定冲击韧度的硬质合金标准试样尺寸为 10 mm×10 mm×50 mm，测定前试样表面应进行喷砂处理，并应无明显崩口、裂纹等缺陷。试验机两支座距离为 25 mm，试样安放在支座位上后，扳动手柄，摆锤冲断试样后，读出刻度盘上的冲击吸收功，并按下式计算合金的冲击韧度，计算精度应为 0.1 J/cm²：

$$a_K=\frac{A_K}{F} \qquad (9.2\text{-}25)$$

式中，a_K 为冲击韧度，J/cm²；A_K 为试样断裂所消耗的冲击吸收功，J；F 为试样横截面，cm²。

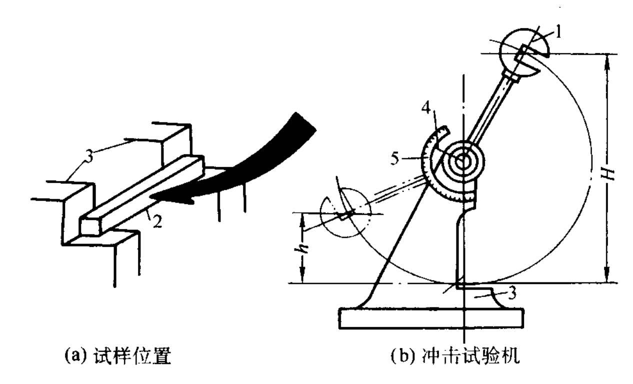


图 9.2-30　摆式冲击试验机

1—摆锤；2—试样；3—试样支座；4—指针；5—刻度盘

4）抗压强度　硬质合金材料承受压缩载荷破坏时的最大应力即为抗压强度，可在普通材料试验机上进行测定。但是，由于硬质合金抗压强度较大，试验机的吨位应大于25 t，同时还需一套专用夹具。试样尺寸通常为 ϕ6 mm×（6～12）mm的圆柱形状，并将试样两端面磨平，端面平行度应小于 0.04 mm，测量时应在试样的两端面垫0.04～0.2 mm厚的铜铂，加载速度为 10～20 mm/min，并按下式进行计算：

$$\sigma_{bc}=\frac{P}{F} \qquad (9.2\text{-}26)$$

式中，σ_{bc} 为抗压强度，MPa；P 为断裂时的载荷，N；F 为试样截面积，mm²。

2.3 硬质合金断口及金相检验

（1）合金断口的检查

硬质合金的断裂行为属于脆性断裂，其断口具有细小的晶粒，断面光滑致密。因此，合金组织中的缺陷，如渗碳、脱碳、孔洞等缺陷都能在合金的端面上反应出来。需进行观察的合金端面应干净、无油污和其他赃物，通常在双筒显微镜下进行观察（放大倍数为32）。合金断口上的各种缺陷特征为：

1）渗碳　GB/T 3489—1983是硬质合金中孔隙度和非化合碳的测定标准。合金渗碳的特征是在断面上存在边缘不明显的黑色点状或簇状石墨夹杂。一般来说，低钴合金（YG3、YG6）渗碳时多为点状石墨夹杂且尺寸细小分散，而不易被发现。高钴、粗晶合金（YG8C、YG11C和YG15）渗碳时多为簇状石墨夹杂且尺寸较大、颜色较深在断面上容易观察到。

2）脱碳　所谓硬质合金脱碳是指合金中出现了第三相，此相成分为$W_xCo_yC_z$三元金属间化合物。合金脱碳的特征为在合金断面上观察到银白色的较圆的亮点，有时呈凹下的小坑，在坑的底部可观察到银白色的小亮点。合金缺碳严重时，脱碳点较小，合金缺碳轻微时，脱碳点较大。这是由于合金严重缺碳时，液相数量减少，脱碳相长大速度较慢；合金轻微缺碳时液相数相对增加，脱碳相长大速度亦增加。同样，高钴合金中，若出现脱碳时，其脱碳相尺寸亦较大。

3）孔洞　合金断面上观察到的边界比较清楚，形状呈圆形的孔为孔洞。这是由于在混合料球磨过程中经常有不同牌号的物料相混，如粗颗粒混合料混入YG3X、YG6X、YG6等细颗粒的混合料时造成合金断面上的孔洞，在生产上常称大于50 μm、形状不规则的孔洞为赃化（或污垢）。除此之外，在硬质合金生产中带入的其他金属、非金属夹杂都会使合金产生孔洞。

4）过烧或欠烧　不同牌号的硬质合金烧结时都有最佳的烧结温度范围，若采用的烧结温度过高或者烧结时间太长都将引起合金过烧。过烧的硬质合金断面其特征是碳化钨晶粒粗大，断面组织较粗糙，严重时组织呈蜂巢状。但过烧合金的断面应区别于粗晶粒合金（YG4C、YG8C、YG11C）的断面。若采用的烧结温度低较时，合金断面的颜发暗且组织较细，无明显的金属光泽。

（2）金相组织检验

硬质合金的金相检验试样表面要求光亮如镜，不允许有磨痕及其他缺陷。金相试样制作一般分粗磨、细磨、抛光及精抛（磨）等工序。粗磨时，采用60～80号软质碳化硅砂轮磨削，磨削试样表面时应磨去2～3 mm，磨削合金断面时只需将断面磨平即可。细磨的主要目的是消除粗磨留下的磨痕，所采用的研磨剂有：含碳化硅的高锰酸钾饱和溶液、77～65 μm的碳化硼与煤油的混合物。细磨时一定要消除粗磨时产生的磨痕，否则将延长抛光的时间，并影响金相检验的准确性。抛光的目的是消除细磨时产生的痕迹，从而得到光亮的合金磨面。试样的抛光可在由85% Al_2O_3（大于100 μm）和15%的橡胶混合物制成的橡胶盘上进行，精抛（磨）的目的是消除抛光时磨面上形成的腐蚀薄膜，从而制得的合金表面光亮如镜，才能正确反映出合金的组织结构。

1）低倍下金相组织的检验　在显微镜放大倍数为100倍的情况下，可以观察试样中的孔隙度、污垢度、裂纹、分层、过烧和欠烧等缺陷。

孔隙度的测定：在放大倍数为100倍的显微镜下观察到的尺寸为5～50 μm的边缘清楚的单个黑圆点即为孔隙，而孔隙度是指某一视场内的孔隙所占面积的百分数，即

$$X = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (9.2\text{-}27)$$

式中，X为孔隙度，%；A为视场内孔隙的总面积；B为视场的总面积。

在硬质合金生产中，一般都采用选取孔隙最多的一个视场与已知孔隙度的标准图片金相仔细比较来确定合金的孔隙度（参考GB/T 3489—1983）。

污垢度的测定：合金断面中孔洞尺寸大于50 μm，形状不规则而边界清楚的黑色孔洞称为污垢。每平方厘米面积上的所有污垢的总长度即为污垢度，应测量每一污垢最大尺寸的长度。

石墨夹杂的测定：渗碳合金在制作金相试样时，其石墨夹杂通常被剥落而呈孔洞，在显微镜下（放大倍数100）可以观察到合金断面上有巢形聚集或片状的细小孔隙即为石墨夹杂。判断合金中石墨夹杂多少时，一般采用孔隙度的测定方法进行。

2）高倍下金相组织的检验　一般在放大倍数为1 350～1 500的显微镜下进行硬质合金显微组织的观察，主要检验钴的分布和测量钴层厚度、碳化钨晶粒大小、钨钴钛合金中固溶体（W，Ti）C晶粒大小及显微脱碳相（η）。

钴相的测定：由于钴相的金属光泽比碳化钨和固溶体（W，Ti）C晶粒强，在显微镜下能明显地分辨出来，因此，试样不需要腐蚀。在钴相分布均匀的情况下，用目镜微尺测量钴层的厚度；若钴相分布不均匀，则应测定五个视场中钴聚集的数量和总长度，并注明最厚钴层的厚度。

η的测定：合金中的η相未经腐蚀时是发亮的，易和钴相相混。采用腐蚀剂腐蚀5 s后η相便可显示出来，在1 350倍的显微镜下观察时呈橙红色，并随腐蚀时间的延长颜色逐渐加深，甚至呈黑色。测定η相的腐蚀剂溶液成分是10%（体积分数）NaOH（KOH）与10%（体积分数）$K_3Fe(CN)_6$混合水溶液。

碳化钨晶粒的测定：采用成分为20%（体积分数）NaOH（KOH）与20%（体积分数）$K_3Fe(CN)_6$混合水溶液腐蚀试样2～3 min，直至碳化钨晶界清晰为止。不同牌号合金的腐蚀时间亦不相同。碳化物晶粒大小可与标准图片对照后进行评定，除测定碳化钨晶粒大小外，还需观察碳化钨晶粒分布情况，特别是要注意观察有无粗大碳化钨晶粒的聚集现象。

3 WC-Co、WC-TiC-Co硬质合金的应用

3.1 硬质合金切削刀具

硬质合金刀具有较高的硬度和耐磨性，特别是在高温下工作时，能保持正常的切削能力，可用于高速切削。并且能切削淬火钢、玻璃、大理石和陶瓷等材料，这是一般工具钢刀具无法切削的材料，与工具钢相比，在大大提高生产效率的同时，被加工件的表面质量得到改善。

3.1.1 切削刀具用硬质合金牌号的选择

GB/T 2075—1998列出了切削加工用硬质合金分类、分组代号。硬质合金的力学性能和切削性能因合金中的钨、钛、钴的含量不同而不同，在选择切削刀具时必须根据被加工材料的特性、加工精度及工件表面质量的要求等进行硬质合金牌号的选择。切削刀具用硬质合金牌号的选择见表9.2-13，表9.2-14为切削用硬质合金新牌号。

3.1.2 硬质合金切削刀片牌号的表示方法

例如牌号为YG6X的硬质合金，其各项字母的表示意义为：

Y——表示硬质合金的汉语拼音字母；

表 9.2-13　切削刀具用硬质合金的选择

加工类别	被加工材料及推荐使用硬质合金牌号									
	碳素钢及合金钢	难加工钢（包括马氏体不锈钢）	奥氏体不锈钢	淬火钢	钛及钛合金	铸　铁		有色金属及其合金	非金属材料	加工条件
						≤240HB	400～700HB			
车削加工	YT5 YG8 YG8C	YG8 YG8C	YG8C	—		YG8 YG8C	YG8 YG8C	YG6 YG8	—	锻件、冲压件、铸件表面氧化皮的断续并带冲击的粗车
	YT14 YT5	YG8 YG8C	YG8	—	YG8	YG8	YG6X	YG6	—	均匀断面表皮的连续粗车
	YT15 YT14	YT5 YG8	YG6X	—	YG8	YG6	YG6X	YG3		较均匀断面表皮的连续粗车
	YT15 YT14 YT5	YG8 YG8C		YT5 YG8	YG8	YG6 YG8	—	YG3	YG3 YN05	不连续面的半精车及精车
	YT30 YT15	YT14 YT5 YG4	YG6X	YT15 YT4 YT5	YG8	YG3	YG6X	YG3X	YN05 YG3	连续面的半精车及精车
	YT30 T5	—	YG6X	YG4 YT14 YT5	YG6	YG3	—	YG3	YN05 YG3	不连续面的精车
	YT15 YT14	YT15 YT14	YG6X	YG6X	YG8	YG3 YG4	YG6X	YG6	YN05 YG3	粗车螺纹
	YT30 YT05	—	YG6X	YT30 YT15 YT05	YG6	YG3	YG6X	YG3	YN05 YG3	连续面的精车
	YT14 YT5 YG8	—	—	—	—	YG6 YG8	—	YG6	YG6	成形面的粗加工
	YT15 YT14 YT5	—	—	—	YG8	YG3	—	YG3	YN05 YG3	成形面的最终加工
	YT15 YT14 YT5	—	YG6X	—	YG8	YG6 YG8	—	YG3 YG3X	YG3 YG4	切断及切槽
	YT30 YT15	YT15 YT14 YT30	YG6X	YG6X	YG8	YG3X YG3	YG6X	YG3	YN05 YG3	精车螺纹
刨削及插削	YG8C YG15	—	—	—	—	YG8 YG8C	—	YG8	YG6 YG8	粗加工
	YT5 YG8 YG8C	—	—	—	—	YG6 YG8	—	YG6	YG6	半精加工及精加工
铣削	YT14 YT5	YT5 YG8	—	—	YG8	YG6 YG8	—	YG6 YG8	YG3	粗铣
	YT15 YT14	YT15 YT14 YT5	—	—	YG8	YG3	YG6X	YG3	YG3	半精铣及精铣
钻削	YT5 YG8 YG8C	YG8 YG8C	—	—	YG8 YG8C	YG6 YG8	YG8 YG8C	YG6 YG8	YG3	一般钻削
	YT15 YT14 YT5 YG8	—	—	—	—	YG6 YG8	YG8 YG8C	YG6 YG8	YG3	深孔钻削
	YT15 YT14 YT5	—	—	—	—	YG6 YG8	—	YG6 YG8	—	环形深孔钻
	YT5 YT14 YT5	YG8	YG8	YT14 YT5 YG8	YG8	YG3	YG6X	YG3	YG3	一般孔的扩钻

续表 9.2-13

加工类别	被加工材料及推荐使用硬质合金牌号										
	碳素钢及合金钢	难加工钢（包括马氏体不锈钢）	奥氏体不锈钢	淬火钢	钛及钛合金	铸铁		有色金属及其合金	非金属材料	加工条件
						≤240HB	400～700HB			
钻削	YT5 YG8 YG8C	YG8 YG8C	—	—	—	YG6 YG8	—	YG6 YG8	—	铸孔、锻孔或冲孔的一般扩钻
	YT15 YT14	YG8	YG8	YT14 YT5 YG8	—	YG3	YG6X	YG3	YG3	深通孔的扩钻
	YT5 YG8 YG8C	YG8 YG8C	—	—	—	YG8 YG8C	—	YG8 YG8C	—	深的铸孔、锻孔冲孔以及公差不均匀的深孔扩钻
铰削	YT30 YT15	YT30 YT15	YG6X	YT30	YG8	YG3	YG6X	YG3	YG3	预铰及精铰

表 9.2-14 切削用硬质合金新牌号

牌号	牌号特性	使用范围	备注
YBC151	涂层基体内的特殊组织结构使合金强度和耐磨性增加	钢、铸钢和不锈钢半精加工和精加工	涂层牌号
YBC251	涂层基体结构使合金具有良好的强度和耐磨性	钢、铸钢和不锈钢半精加工和精加工	涂层牌号
YBC301	具有高强度的涂层基体	低合金钢的高中速、轻重载荷铣削	涂层牌号
YBC351	高钴含量的基体使合金强度、硬度增加	钢、铸钢的半、精加工及断续切削高强度钢、不锈钢的粗加工	涂层牌号
YBD151	拥有极好的高温性能	允许高的切削速度，是加工球墨铸铁、灰口铸铁的首选牌号	涂层牌号
YBG201	PVD 涂层合金	高质量的螺纹加工	涂层牌号
YBM252	具有良好韧性和耐磨性的涂层合金	铸钢、不锈钢、合金铸铁铣削，可用于中、低速切断与切槽	涂层牌号
YB415		钢、铸铁、铸钢及不锈钢等材料的精加工、半精加工	涂层牌号
YB435		钢、铸钢及不锈钢等材料的半精加工、中等粗加工	涂层牌号
YBC401		钢、铸钢的粗加工、可采用相对较高的切削速度和中等进给量	涂层牌号
YBD251	切削强度极好的涂层合金	球墨铸铁、灰口铸铁粗加工的理想牌号	涂层牌号
YBC40		铸铁、淬火钢、有色金属、塑料及木材的铣削，钢材的轻载荷铣削	涂层牌号
YBM15		铸铁、耐热合金的半精加工，非金属的加工，航空工业加工	涂层牌号
YBM151	具有良好的切削强度与耐磨性	切削条件较好情况下不锈钢的精加工、粗加工	涂层牌号
YBM251	同用性极好，具有良好的韧性及耐磨性	优先用于连续切削与断续切削不锈钢的半精加工、粗加工	涂层牌号
YBM35	优良的韧性和良好的耐磨性	奥氏体不锈钢铸件的粗加工，不锈钢、碳钢的断续切削及切断	涂层牌号
YBM351	PVD 涂层合金，有极好的切削强度与抗冲击性能	P30 加工范围内材料的低速重负荷粗加工	涂层牌号

G——表示硬质合金的成分，其中 G 表示钨钴类合金，T 表示钨钴钛合金，W 表示钨钴钛钽合金，N 表示碳化钛合金，H 钨钴钛钽类超细硬质合金；

6——表示合金中钴的含量或合金编号；

X——表示晶粒度或其他添加元素，其中 X 表示细晶粒，C 表示粗晶粒，N 表示含铌合金，A 表示含钽合金。

另外，各生产厂不断推出硬质合金新牌号，如株洲硬质合金集团公司生产的新牌号 YD05、YDS15、YM051 及 YS2T 焊接刀片，属超细晶合金，其耐磨性好，切削速度高，热稳定性好，抗塑性变形能力强。

3.1.3 焊接刀片型号的表示方法

硬质合金焊接刀片共有 A/B/C/D/E/F 六种类型。例如型号为 A125A 的焊接刀片，其各项字母的含意为：

A——表示刀片类别和形状，其中 A 为车刀，B 为成形刀，C 为螺纹刀，D 为铣刀，E 为钻刀、铰刀，F 为耐磨件；

1——表示同类刀片的顺序；

25——表示刀片的主要尺寸，不足 10 的前面需加 0，如 06；

A——表示主要型号尺寸相同，其余尺寸相异，如 A、B、C，Z 表示左刀。

3.1.4 可转位刀片型号的表示方法

GB/T 2076—1987 为切削刀具用可转位刀片型号表示规则，本标准与国际标准 ISO 1832 - 1985 等效。如 TUM160308R - A4 型号的车削刀片，各符号表示的意义为：

T——刀片形状为正三角形；

N——刀片后角为 0°；

U——刀片允许偏差等级为 U 级；

M——刀片单面有断屑槽，有圆形固定孔；

16——刀片切削刃长为 16.5 mm；

03——刀片厚度为 3.18 mm；

08——刀尖圆角半径为 0.8 mm；

R——切削方向为右切；

A4——断屑槽形式为 A 型，槽宽为 4 mm。

3.1.5 硬质合金刀具的磨损

所有的硬质合金刀具都会磨损，但随加工条件的不同，磨损机理有本质的区别。根据使用过程中观察到的现象，其磨损形式主要要如下几种。

1）后面磨损　由于工件新加工表面和后面接触区的摩擦而引起后面磨损，且一般发生在切削青铜、铸铁等脆性材料或以较小的切削厚度（小于 0.1 mm）切削塑性金属的情况下，磨损程度随切削速度的提高而加剧，图 9.2-31 表示了不同切削速度时刀片的后面磨损情况。

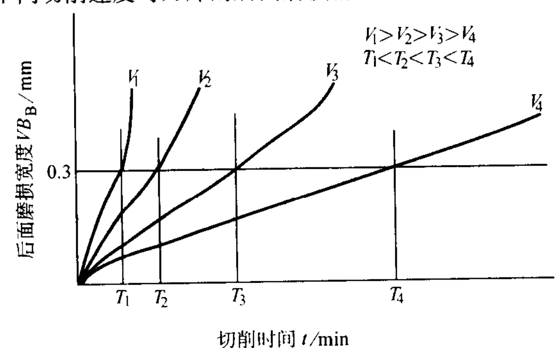


图 9.2-31　不同切削速度的后面磨损情况

2）前面磨损　切削厚度较大（大于 0.5 mm）和切削塑性材料（钢材）时将引起刀片前面磨损，刀片磨损后，在刃口方出现月牙洼，故又称为月牙洼磨损。这是由于工件与刀片之间的焊接/磨损作用而发生的。通常用月牙洼的深度来衡量磨损的程度，月牙洼磨损随使用时间的延长而加深，图 9.2-32 表示了不同切削速度与月牙洼磨损深度的关系。

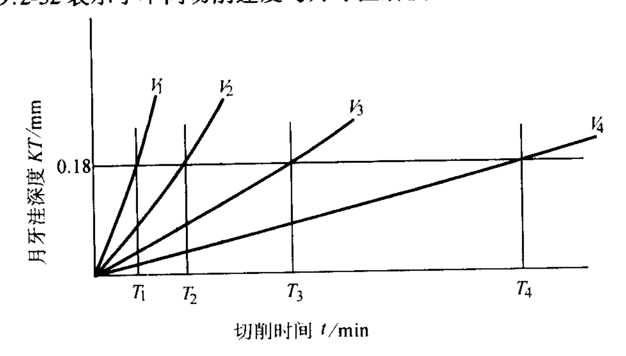


图 9.2-32　不同切削速度下的月牙洼磨损深度

3）积屑瘤　切削金属时常常在刀片前面上出现积屑瘤，缩短了刀片使用寿命。这是由于工件上下的材料微粒堆焊于切削刃上而形成的，积屑瘤经常在切削速度较低、被加工材料较软的情况下出现。在切削时，由于切削力较大，积屑瘤会造成刀刃崩裂，此时刀具迅速损坏。

4）崩刃　切削刃的机械作用损坏现象称为崩刃，产生的原因是刀具材料太脆，切削时振动太大，温度过高、摩擦力增大。同时，工作时机械负荷超过切削刃的强度或刀具安装时刚性不够、工件偏斜等同样会引起刀具崩刃现象。

5）热裂　由于硬质合金的热容量小，工作时产生的热量集中在切削刃口附近，此时，切削刃口的膨胀大于刀具的其他部分，热应力的形成使刀具产生裂纹。

6）塑性变形　当刀具与切削界面的温度使硬质合金大面积软化的情况下仍然承受机械应力时，容易产生刀具的塑性变形。

7）切削刃缺口　切削刃缺口是磨损最严重损坏形式，常发生在负荷面上。这是由于在切削铸件、锻件时，其材料表皮为硬度较高的氧化物，在被加工的同时材料容易产生加工硬化，而使刀具磨损后产生缺口。

8）刀具碎裂　在切削金属过程中，当切削力大于切削刃的强度或后面磨损急剧发展、断续切削时产生的冲击载荷、合金牌号或刀片尺寸选择不当时常发生此类现象。此时应立即采取有效措施，不然会给操作者带来危险。表 9.2-15 列出了磨损的类型，产生的原因和消除方法。

表 9.2-15　常见的刀具磨损类型及消除

磨损类型	产生原因	消除方法
后面磨损	1）切削速度过高 2）选择的硬质合金刀具耐磨性差 3）切削刃变形导致后面急剧磨损	1）降低切削速度 2）选择更耐磨的合金 3）降低进给量或切削速度
月牙洼磨损	1）切削速度过高 2）进给量过小 3）抗月牙洼形成能力差	1）降低切削速度 2）加大进给量 3）选择耐磨合金，使用冷却液
切削刃变形	1）切削刃上承受的载荷过大 2）切削刃温度过高 3）选择的硬质合金硬度不够	1）减小进给量 2）降低切削速度 3）选择硬度较高的硬质合金
积屑瘤	1）切削速度过低 2）进给量过小或前角小	1）提高切削速度 2）加大进给量 3）增大前角，使用冷却液
切削刃碎裂	1）加工时切削刃强度太差 2）加工时振动太大 3）选择的硬质合金强度差	1）提高切削刃强度，或采用负倒棱 2）消除振动 3）选择高强度硬质合金
切削刃崩坏	1）选择的硬质合金强度差 2）由于塑性变形而损坏切削刃	1）选择高强度硬质合金 2）参考切削刃变形消除的有关方法
热裂	1）铣削或靠模车削时温度过高 2）工作时刀具急冷急热	1）选择硬度较高的硬质合金 2）均匀而及时地补充冷却液

3.2 矿用硬质合金

矿用硬质合金包括地质勘探工具、凿岩工具、煤炭采掘工具。GB/T 11102－1989、YS/T 296－1994 及 GB/T 14445—1993 分别规定了该类硬质合金产品的分类、技术要求、检验规则与试验方法。

（1）地质勘探工具硬质合金制品的表示方法

该类标准产品型号有 T10、T11、T12、T20、T21、T30、T40、T50 八种，其表示方法如下：例如型号为 T1008，其中 T 表示地质勘探工具用硬质合金制品代号，10 表示制品形状代号，08 表示 8 mm、为主要参数，而硬质合金牌号的选择参考表 9.1-7。表 9.2-16 列出了各型号地质勘探工具尺寸要求

表 9.2-16　各型号地质勘探工具尺寸要求及其用途　mm

型号	尺寸						推荐用途
	B		H		S		
	基本尺寸	允许偏差	基本尺寸	允许偏差	基本尺寸	允许偏差	
T1003	3	±0.3	15	±0.5	1.5	±0.2	用于镶制旋转钻刮刀钻头及自磨式取岩心钻头
T1006	6	±0.35	20	±0.6	4	±0.3	
T1008	8	±0.35	20	±0.6	6	±0.35	

续表 9.2-16

型号	尺寸 B 基本尺寸	尺寸 B 允许偏差	尺寸 S 基本尺寸	尺寸 S 允许偏差	推荐用途
T1108	8.5	±0.3	3	±0.3	用于镶制旋转钻进中软地层取岩心钻头
T1112	12	±0.5	4	±0.3	

型号	尺寸 B 基本尺寸	尺寸 B 允许偏差	尺寸 L 基本尺寸	尺寸 L 允许偏差	尺寸 S 基本尺寸	尺寸 S 允许偏差	推荐用途
T1208	8.5	±0.35	17.5	±0.5	3	±0.3	用于镶制旋转钻进中软地层取岩心钻头
T1212	12	±0.5	24	±0.6	4	±0.3	

型号	尺寸 B 基本尺寸	尺寸 B 允许偏差	尺寸 H 基本尺寸	尺寸 H 允许偏差	尺寸 S 基本尺寸	尺寸 S 允许偏差	推荐用途
T2004	4	±0.3	15	±0.5	3.6	±0.3	用于镶制旋转钻进硬地层取岩心钻头
T2005	5	±0.35	20	±0.6	4	±0.3	
T2006	6	±0.35	20	±0.6	6	±0.35	
T2008	8	±0.35	20	±0.6	6	±0.35	
2010	10		20	±0.6	6	±0.35	
T2105	5	±0.3	7	±0.35	3	±0.35	
T2105A	5	±0.3	8	±0.35	5	±0.35	
T2105B	5	±0.3	10	±0.35	5	±0.35	
T2105C	5	±0.3	13	±0.5	5	±0.35	
T2107	7.5	±0.35	10	±0.35	3	±0.35	
T2107A	7	±0.35	20	±0.6	7	±0.35	
T2108	8.5	±0.35	8	±0.35	3	±0.35	
T2110	10	±0.35	14	±0.5	4	±0.35	
T2114	14	±0.3	25	±0.6	12	±0.35	

续表 9.2-16

型号	尺寸 D 基本尺寸	尺寸 D 允许偏差	尺寸 H 基本尺寸	尺寸 H 允许偏差	推荐用途
T3005	5	±0.3	10	±0.35	用于镶制旋转钻进硬地层取岩心钻头
T3007	7	±0.5	10	±0.35	
T3007A	7	±0.5	15	±0.5	
T3007B	7	±0.5	20	±0.6	
T3010	10	±0.5	15	±0.5	
T3010B	10	±0.5	16	±0.5	
T3010A	10	±0.5	20	±0.6	

型号	尺寸 B 基本尺寸	尺寸 B 允许偏差	尺寸 L 基本尺寸	尺寸 L 允许偏差	尺寸 S 基本尺寸	尺寸 S 允许偏差	尺寸 R	推荐用途
T4010	10	±0.35	16	±0.5	8	±0.35	4	镶制冲击回转钻进破碎岩层钻头
T4012	12	±0.5	16	±0.5	8	±0.35	4	
T4014	14	±0.5	16	±0.5	8	±0.35	4	

型号	尺寸 B 基本尺寸	尺寸 B 允许偏差	尺寸 S 基本尺寸	尺寸 S 允许偏差	推荐用途
T5010	10	±0.35	1.8	±0.2	用于钻进中硬地层自磨式取岩心钻头
T5015	15	±0.5	1.8	±0.2	
T5020	20	±0.6	2.0	±0.2	

求及其用途，图 9.2-33 为各型号地质勘探工具的形状及尺寸。

(2) 凿岩工具用硬质合金制品的表示方法

该类标准产品型号有 K10、K20、K21、K30 四种，其表

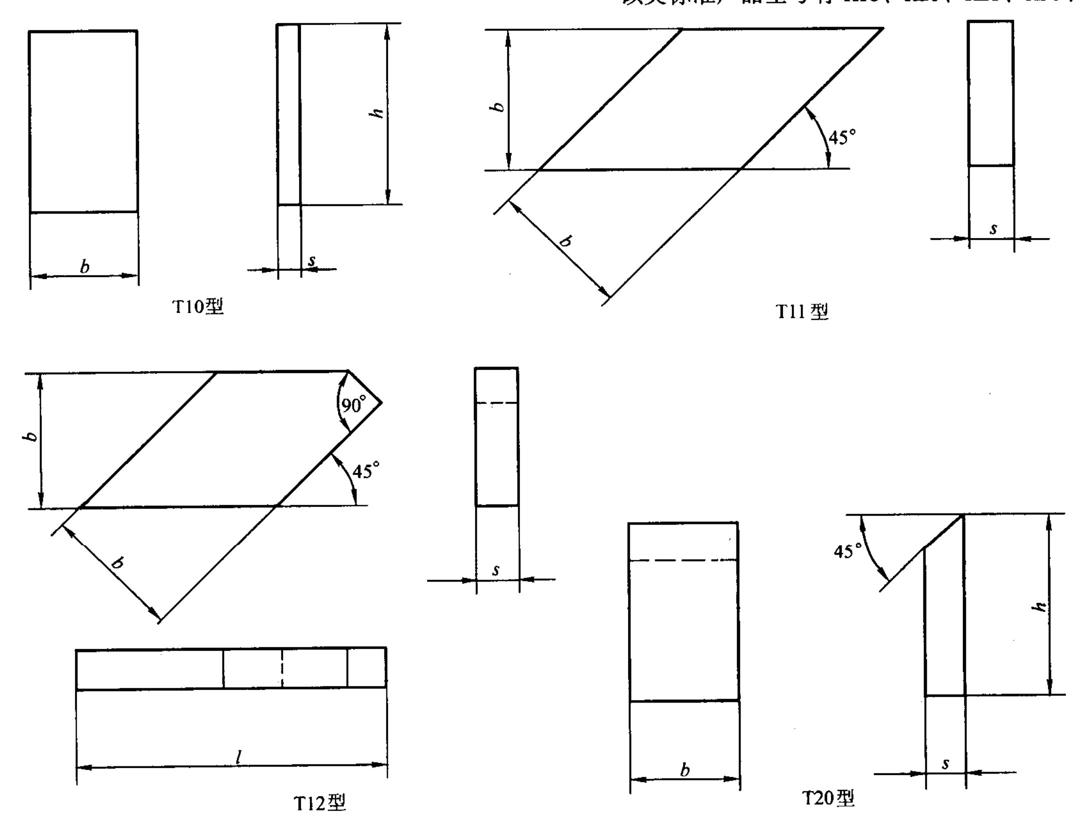
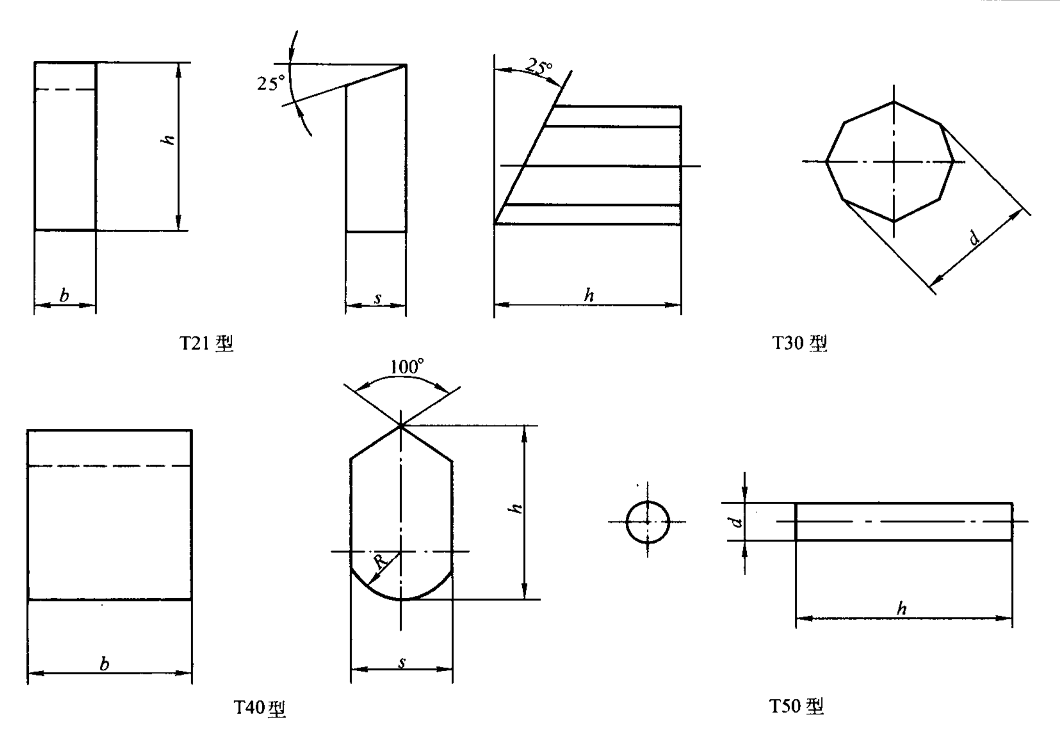


图 9.2-33　硬质合金地质勘探工具形状及尺寸



续图 9.2-33　硬质合金地质勘探工具形状及尺寸

示方法如下：例如型号为 K1040 产品，其中 K 表示凿岩工具用硬质合金制品代号，10 表示制品形状代号，40 表示主要参数（片状的长度或柱状的直径），40 表示 40 mm。图 9.2-34 列出了四种型号产品的形状与尺寸，表 9.2-17 为各型号

K10 型　K21 型　K20 型　K30 型

图 9.2-34　各型号硬质合金凿岩工具的形状

表 9.2-17　各型号硬质合金凿岩工具的尺寸 mm

型号	公称尺寸						适用范围
	l	h	s	R	r	r_1	
K1016	16	12	6	30	8		
K1020	20	12	6	40	10		
K1026	26	12	6	50	13		
K1030	30	15	8	80	15		
K1032	32	15	8	80	16		
K1034	34	15	8	80	17		
K1036	36	15	8	80	18		
K1036A	36	15	10	80	18		
K1038	38	15	8	120	19		
K1038A	38	15	10	120	19	0.5－1	用于镶制一字形冲击凿岩钎头和超前刃钎头
K1040	40	15	8	120	20		
K1040A	40	15	10	120	20		
K1040B	40	18	10	120	20		
K1043	43	15	10	120	21.5		
K1043A	43	18	8	120	21.5		
K1043B	43	18	10	120	21.5		
K1046	46	15	10	160	23		
K1046A	46	18	10	160	23		
K1049	49	18	10	160	24.5		
K1054	54	18	10	160	27		

型号	公称尺寸						适用范围
	l	h	s	r	r_1	e	
K2012	12	12	8	16		1	
K2013	13	12	8	16		1	
K2014	14	12	8	17		1	
K2015	15	12	8	20		1	
K2017	17	14	8	20	0.5－1	1	
K2019	19	14	8	22		1	
K2020	20	16	10	23		1.5	
K2020A	20	18	10	23			
K2022	22	16	10	25		1.5	
K2024	24	16	10	27		1.5	
K2026	26	16	10	29		1.5	
K2028	28	16	10	31		1.5	
K2030	30	18	12	35	0.5－1	2.0	
K2032	32	18	12	38		2.0	
K2035	35	20	15	45		2.0	
K2041	41	22	17	51		2.0	用于镶制中空一字形、十字形、三刃形和X形冲击凿岩钎头和潜孔钻头
K2045	45	25	19	57.5		2.0	
K2053	53	25	20	59		2.0	
K2114	14	12	8	20		1	
K2116	16	12	8	22		1	
K2118	18	14	10	22.5		1	
K2120	20	16	10	28.5		1	
K2126	26	16	10	35		1.5	
K2126A	26	18	10	35		1.5	
K2128	28	16	10	35		1.5	
K2128A	28	18	10	35		1.5	
K2130	30	16	12	38		1.5	
K2130A	30	18	12	38	0.5－1	1.5	
K2132	32	16	12	44.5		2.0	
K2132A	32	18	12	44.5		2.0	
K2135	35	16	12	51		2.0	
K2135A	35	18	12	51		2.0	
K2139	39	18	12	57.5		2.0	
K2143	43	20	14	57.5		2.0	

续表 9.2-17

型号	公称尺寸			适用范围
	d	h	r_1	
K3008	8	14		
K3010	10	16		
K312	12	16		用于镶制冲击凿岩断续刃一字形、三刃形和十字形钎头
K3014	14	18	0.5－1	
K3016	16	20		
K3016A	16	22		
K3018	18	20		

产品的尺寸要求及用途，硬质合金牌号的选择参考表 9.1-7。

(3) 矿山、油田钻头用硬质合金齿表示方法

型号为 S Q 12 17 A－E 15 Q 的球齿具体表示方法为：

S——表示产品精度较高的球齿系列；

Q——球齿头部形状，其中 Q 为球形，Z 为锥球形，D 为抛物线形，P 为平顶形，T 为平顶锥形，X 为楔形，B 为边楔形，S 为勺形，F 为尖爪形，J 为截煤齿形；

12——表示球齿直径（mm），只取两位数，不足两位前面加“0”；

17——表示球齿高度（mm），只取两位数，不足两位前面加“0”；

A——表示特殊头部结构，标准头部结构此位缺省；

E——表示球齿底部倒角的角度，其中 E 表示与轴心线夹角为 15°－18°，F 表示与轴线夹角为 30°，G 表示与轴心线夹角为 45°，X 表示与轴心线夹角为其他值或底部为他形状；

15——表示底部倒角的高度（mm），数值为高度的 10 倍，不足两位前面补“0”；

Q——表示底部容气孔为球形孔，Z 为锥形孔，J 为尖形孔，无容气孔此位缺省。

表 9.2-18 为球齿直径、高度的公差标准，表 9.2-19 为球齿硬质合金牌号、性能用途。

表 9.2-18　球齿直径、高度的公差标准　mm

直径 D		高度 H	
公称尺寸	允许偏差	公称尺寸	允许偏差
≤10	±0.10	≤11 11～18	±0.10 ±0.15
>10	±0.10	18～25 >25	±0.15 ±0.20

3.3　硬质合金顶锤与压缸产品的表示方法

GB/T 3456－1982 为硬质合金顶锤与压缸产品的国家标准，硬质合金顶锤与压缸适用于生产人造金刚石用的抗高压结构件，其型号由代表一定意义的字母和数字代号组成，例如：型号为 DC 6 25 的产品，其中 DC 表示是顶锤产品，DG 表示是压缸产品；6 表示制品类别，在此表示为六面顶，2 表示为两面顶和压缸；25 表示顶锤制品工作面尺寸，取整数部分。图 9.2-35 为硬质合金六面顶、两面顶及压缸的型号尺寸。表 9.2-20 为顶锤、压缸产品尺寸的公差要求。

硬质合金顶锤和压缸的化学成分应符合 YB/T 849（硬质合金牌号）的规定，其力学性能见表 9.2-21。

表 9.2-19　球齿硬质合金牌号、性能及推荐用途

牌号		力学性能			推荐用途
			典型值		
首选牌号	补充牌号	密度/$g \cdot cm^{-3}$	硬度 HRA	抗弯强度/MPa	
YK05		14.80 - 14.96	90.1	2 600	中、小规格球齿，可制作镶制牙轮钻和冲击钻具，钻进软、中硬岩层
YK10		14.60 - 14.76	88.8	2 500	
	YK15.1	14.60 - 14.90	87.5	2 700	
	YG8C	14.50 - 14.90	87.5	1 815	
YK20.1		14.40 - 14.60	88.5	2 900	合金球齿，可制作牙轮钻和柱齿冲击钻，钻进中硬、硬岩层
YRK10		14.40 - 14.90	88.5	2 800	
	YK25	14.30 - 14.70	87.6	3 000	
YK25.1		14.40 - 14.56	88.2	2 800	
YK30		14.32 - 14.46	87.7	2 600	合金柱齿，镶制牙轮钻和冲击钻具，钻进硬、坚硬岩层
	YG11C	14.10 - 14.50	87.9	2 900	
	YK50	13.90 - 14.20	85.0	2 900	

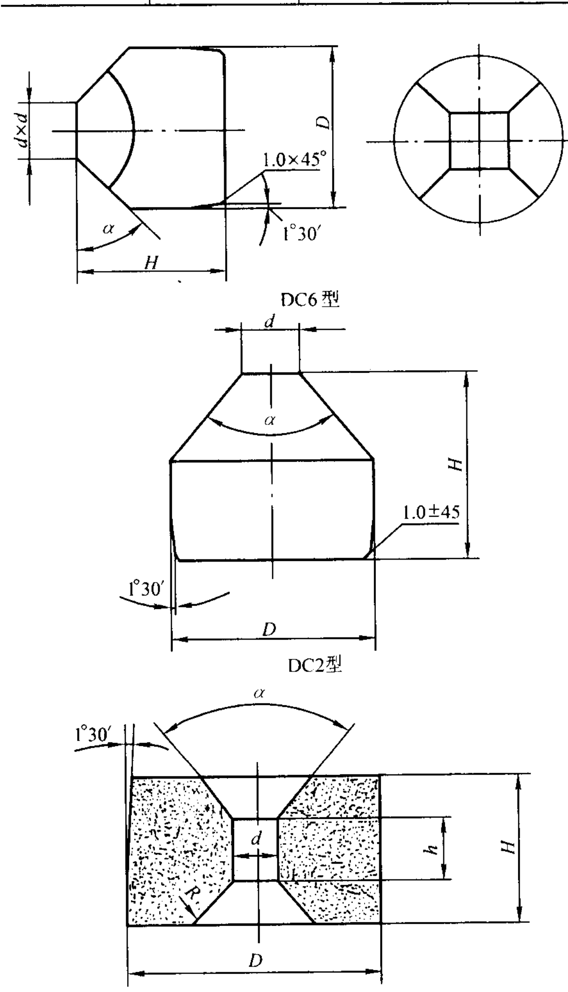


图 9.2-35　硬质合金顶锤、压缸的型号与尺寸

表 9.2-20　硬质合金顶锤、压缸产品的尺寸公差　mm

型号	D 公称尺寸	D 允许偏差	a × a 公称尺寸	a × a 允许偏差	H 公称尺寸	H 允许偏差	α/ (°)
DC614	70.6	+1.0	14 × 14	±0.4	59.5	+1.0	46
DC622	70.6	+1.0	22 × 22	±0.4	55.5	+1.0	46
DC625	70.6	+1.0	22.5 × 22.5	±0.4	55.5	+1.0	46

型号	D 公称尺寸	D 允许偏差	H 公称尺寸	H 允许偏差	d 公称尺寸	d 允许偏差	α/ (°)
DC220	71	+1.0	66	+1.0 -0.5	20	-0.5	80
DC225	79	+1.0	67	+1.0 -0.5	25	-0.7	80

型号	D 公称尺寸	D 允许偏差	H 公称尺寸	H 允许偏差	d 公称尺寸	d 允许偏差	h	α/ (°)	R
DG220	121	+3.0	70	+2.0	19.6	+3.0	29	80	10
DG225	121	+3.0	65	+2.0	24.6	+3.0	28	80	10

表 9.2-21　硬质合金顶锤和压缸的力学性能

产品类型	牌号	抗弯强度/MPa≥	洛氏硬度 HRA≥	密度/$g \cdot cm^{-3}$
顶锤	YG8	1 800	89.5	14.65 ~ 14.9
	YG6	1 600	90.0	14.8 ~ 15.1
压缸	YG15	2 200	87	13.9 ~ 14.1

3.4　硬质合金拉伸模的表示方法

GB/T 6883 - 1995 为线、棒和管拉伸用硬质合金模坯有关技术要求的国家标准。按拉伸材料的形状、结构不同可分为 3 种类型，按使用对象可分为 6 组。其中：

1) 钢线材拉伸用硬质合金模坯，分Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ形结构；
2) 有色金属线材拉伸用硬质合金模坯，分Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ形结构；
3) 钢棒拉伸用硬质合金模坯；
4) 有色金属棒材拉伸用硬质合金模坯；
5) 钢管拉伸用硬质合金模坯；
6) 有色金属管拉伸用硬质合金模坯。

硬质合金拉伸模坯型号表示方法为：A30 - 6.5，A 表示钢线材拉伸模坯，30 表示外径尺寸（mm），6.5 表示内径（d_{01}）尺寸（mm），线材拉伸用硬质合金模坯型式和尺寸要求应该符合图 9.2-36 及表 9.2-22 中的规定。

棒材和管材拉伸用硬质合金模坯型式和参数应符合图 9.2-37 和表 9.2-23 的规定。

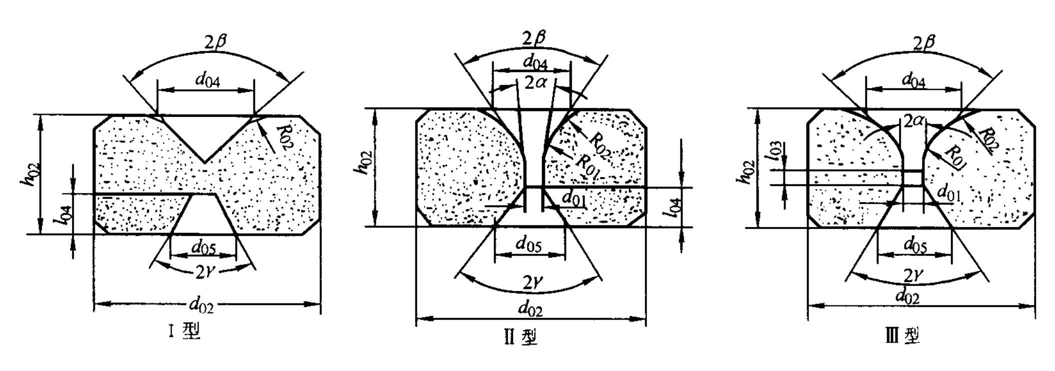


图9.2-36 线材拉伸用硬质合金模坯型式

表9.2-22 线材拉伸用硬质合金模坯参数 mm

型式	d_{02}	h_{02}	d_{01}	d_{04}	d_{05}	$2\alpha \pm 1°$	$2\beta \pm 2°$	$2\gamma \pm 4°$
Ⅰ	8	4	—	4.2	2.2	—	90°	90°
	10	8	—	7.6	4.2			
Ⅱ	8	4	0.1	3.6	2.2			
			0.3	3.6	2.2			
	10	8	0.3	6.0	3.5		90°	90°
			0.6	6.0	4.0	12°		
			1.0	6.0	4.0			
			1.5	6.0	4.5			
	12	10	0.2	7.0	4.5		60°	75°
			0.6	7.0	4.5	12°	60°	75°
	12	10	1.0	7.0	5.0			
			1.4	7.0	5.0			
			1.8	8.0	5.0			
	14	12	0.2	7.0	5.0			
			0.6	7.0	5.0			
			1.0	7.0	5.0			
			1.4	7.0	5.0			
			1.8	8.0	5.0			
			2.4	8.0	6.0			
	16	13	0.3	8.0	5.0			
			0.6	8.0	5.0			
			1.0	8.5	5.0			
			1.4	9.0	5.5			
			1.8	9.0	6.0			
			2.2	9.5	6.5			
			2.6	9.5	6.5	14°		
			3.0	9.5	7.0			
	20	17	1.0	8.5	6.0	12°		
			1.6	8.5	6.5			
			2.2	10.0	6.5		60°	
			2.8	10.0	7.0			60°
			3.4	11.0	8.0			
	25	20	2.0	11.5	7.0	14°		
			2.7	12.0	7.5			
			3.4	13.0	8.0			
	30	24	3.0	15.0	9.0			
			3.7	16.0	9.0			
Ⅲ	20	17	4.0	12.0	8.5			
			4.6	12.5	9.0	16°	60°	60°
	25	20	4.1	13.5	8.5			
			4.8	14.0	9.0			
	25	20	5.5	14.5	10.0			
			6.5	15.5	11.0			
	30	24	4.5	17.0	10.0			
			5.5	18.0	10.0	16°	60°	60°
			6.5	18.0	12.0			
			8.0	19.0	13.5			
			9.0	20.0	16.0			

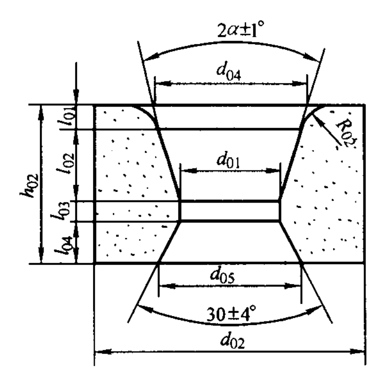


图9.2-37 棒材拉伸用硬质合金模坯型式

表9.2-23 棒材拉伸用硬质合金模坯尺寸要求

d_{02}	成品模（毛坯孔径 d_{01}） 模坯型式 C型 d_1 min	C型 d_1 max	D型 d_1 min	D型 d_1 max	E和F型 d_1 min	E和F型 d_1 max	h_{02}	l_{04}
25	—	—	10	12	10	12	20	5
30	9	13	11	14	11	14	24	5.5
35	12	16	13	18	13	18	24	5.5
40	15	19	17	21	17	22	24	5.5
45	18	22	20	25	21	26	25	6.0
50	21	25	24	28	24	30	25	6.0
55	24	28	27	32	28	34	27	6.5
60	27	31	30	36	32	38	27	6.5
65	29	34	34	40	36	42	27	6.5
70	32	37	38	44	40	45	30	7.5
75	35	41	42	48	43	50	30	7.5
80	39	45	46	52	48	55	30	7.5
85	43	49	50	56	53	58	33	8.0
90	47	53	54	60	56	62	33	8.0
95	—	—	58	64	60	67	33	8.0
100	51	61	62	68	65	70	35	8.5
105			65	72	68	75	35	8.5
110					73	78	38	8.5
120					74	88	38	9.0
130					84	97	40	9.0
140					93	106	40	9.0
150					102	115	40	9.0

3.5　硬质合金圆棒毛坯的表示方法

GB/T 11101 - 1989 为硬质合金毛坯的产品分类、技术要求的国家标准，硬质合金毛坯适用于切削工具、冲压工具和耐磨工具。一般以“R”表示硬质合金圆棒毛坯，圆棒直径以扩大 10 倍来表示，不足 3 位数的在前面加“0”，例如：R 065 50 型号圆棒，其中 R 表示圆棒，065 表示圆棒直径为 65 mm，50 表示圆棒的长度为 50 mm，硬质合金棒材牌号、性能及推荐用途如表 9.2-24 所示。

表 9.2-24　硬质合金棒材牌号、性能及推荐用途

牌号	硬度 HRA	密度/g·cm^{-3}	抗弯强度 /MPa	WC 晶粒/μm	推荐用途	相当与国际标准
YG15C	85.0 ~ 86.0	13.9 ~ 14.1	≥2 800	2.4 ~ 3.2	适合制作特种耐磨零件	K40
YG6	90.5 ~ 91.5	14.8 ~ 15.0	≥2 600	1.2 ~ 1.6	铸铁、有色金属半精加工	K10 - K20
YG8	≥89.5	14.6 ~ 14.8	≥2 800	1.2 ~ 1.6	铸铁、有色金属半精加工	K20 - K30
$YG6_X$	91.5 ~ 92.5	14.8 ~ 15.0	≥2 500	≤1.0	冷硬铸铁、耐热合金钢有色及非金属的精加工	K10
ZP25	91.5 ~ 92.5	12.5 ~ 12.7	≥2 800	—	YT 类合金、加工高温合金及不锈钢	P20 - P30
ZK10UF	92.5 ~ 93.5	14.7 ~ 14.9	≥3 000	0.6 ~ 0.8	铸铁及有色金属的精加工、半精加工	K05 - K15
ZK20UF	92.0 ~ 93.0	14.4 ~ 14.7	≥3 300	0.6 ~ 0.8	铸铁及有色金属的精加工、半精加工	K10 - K30
ZK30UF	91.0 ~ 92.0	14.4 ~ 14.7	≥3 800	0.6 ~ 0.8	韧性耐磨性好，适用各种孔加工	K20 - K40
ZK10SF	93.0 ~ 94.0	14.7 ~ 14.9	≥3 600	0.4 ~ 0.5	冷硬铸铁、耐热合金钢、有色金属的加工	K05 - K15
ZK30SF	92.3 ~ 93.3	14.3 ~ 14.5	≥4 000	0.4 ~ 0.5	淬火钢、耐热合金、钛合金、硬塑料的加工	K20 - K40

注：以上合金牌号为自贡硬质合金有限责任公司的硬质合金棒材牌号。

编写：吴恩熙（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第3章　WC-TiC-Co、WC-TiC-TaC (NbC) -Co 硬质合金的生产

1　TiC-WC 复式碳化物的制备

由于 TiC-WC 固溶体保持了碳化钛固有的高硬度及高耐磨性，因此被广泛应用于硬质合金生产中。实践证明，当 WC-Co 合金中加入 TiC 后，大大提高了刀具的抗月牙坑能力，使刀具使用寿命大大提高。在生产 WC-TiC-Co 硬质合金时，通常直接加入制备好的 TiC-WC 固溶体，而不采用单独加入 TiC 的方法，其主要原因是：工业 TiC 的纯度较低，氧、氮及游离碳的含量较高；单独加入 TiC 时，烧结过程中形成（TiW）C 固溶体时析出的一氧化碳和氮气，阻碍了合金的正常收缩，使合金孔隙度增加；由于烧结温度低于碳化温度，WC 在 TiC 中的溶解速度减小，所形成的（TiW）C 固溶体中 WC 含量降低使钴对复式碳化物的润湿性变差，导致合金强度降低。

1.1　制备方法

1）将 TiO_2、W 与炭黑的混合料在 1 700 ~ 2 000℃、氢气中进行碳化，此方法尽管减少了 WC 的生产过程，但制备的固溶体碳含量较高。

2）将 TiC、W 与炭黑的混合料固溶碳化，此方法减少了 WC 的生产。

3）将 TiO_2、WC 与炭黑的混合料进行碳化，克服了固溶体中游离碳含量高的缺点，在生产中得到广泛应用。

4）将 TiC 与 WC 的混合料进行固溶碳化，亦可采用真空碳化工艺，制备的固溶体质量好。

1.2　基本原理

图 9.3-1 为 Ti-W-C 三元相图中 1 900℃时的等温截面，从相图中可以看出，（TiW）C 固溶体相区较宽。因此，在生产所需成分的固溶体范围内，炭量在小范围内波动时，不会改变固溶体的相组成。但当混合料中炭黑含量严重不足时，固溶体中可能会出现 W_2C 或 W；而当碳含量高于理论配炭量时，则固溶体中便会出现游离碳。因此，在生产中混合料的配炭量应小于理论值。此外，固溶体的晶格常数与固溶体中 Ti/W 的比例、碳含量有密切关系。

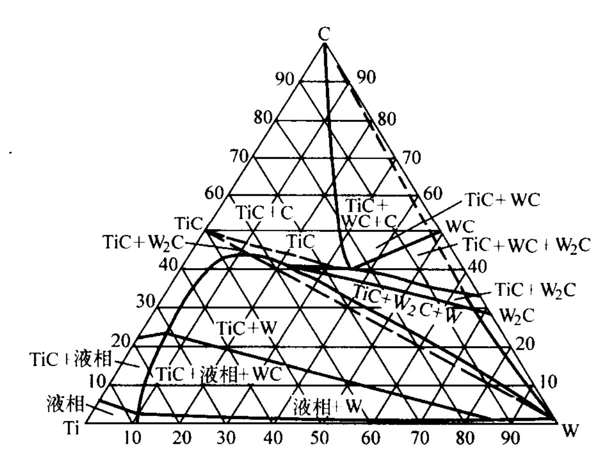


图 9.3-1　Ti－W－C 三元相图 1 900℃的等温截面

当采用 TiO_2、WC、C 为原料制备（TiW）C 固溶体时，TiO_2 首先与炭黑发生反应，生成颗粒细小的 TiC，同时 WC 颗粒快速溶解于 TiC 颗粒中，形成稳定的（TiW）C 固溶体。由于（TiW）C 体系中，即使在高温下，TiC 并不溶解于 WC 中，（TiW）C 固溶体形成的过程实际上是碳化钨中的钨原子向 TiC 晶格扩散的过程，晶格扩散系数随固溶温度的升高而增加。因此，WC 在 TiC 中的溶解速度随温度的升高而迅速增大。

1.3　（TiW）C 固溶体粉末粒度的控制

固溶体粉末粒度对合金组织和性能有重要影响，影响粉末粒度的重要因素如下。

1）原始粉末的粒度　原始粉末的粒度对固溶体粉末粒度有直接的影响，采用细颗粒 TiO_2 及 WC 粉末可制备细小颗粒的固溶体粉末。采用真空碳化，不仅能提高固溶体的纯度，而且能制备细颗粒的固溶体粉末。

2）碳化温度　将碳化温度控制在 1 700 ~ 1 900℃以下时就可制备细小颗粒的固溶体粉末；采用 2 200℃以上温度进行碳化时可制备粗颗粒固溶体粉末。

3）碳化时间　高温碳化时，碳化时间越长，粉末颗粒越粗，但碳化时间对粉末粒度的影响小于碳化温度的影响，因此，要制备细颗粒的固溶体粉末可采取较低的碳化温度和延长碳化时间。

1.4　（TiW）C 固溶体生产工艺

生产固溶体的方法很多，下面仅以采用 TiO_2、WC、C 为原料进行碳化工艺为例进行叙述。

配料计算　配料前首先根据生产需要，先确定（TiW）C 中的 TiC 含量。例如，100 kg 固溶体中的 TiC 质量为 X kg，则根据 $TiO_2 + 3C \longrightarrow TiC + 2CO$ 反应式计算出所需的 TiO_2 质量为：

$$Q_{TiO_2} = \frac{M_{TiO_2}}{M_{TiC}} X = \frac{4}{3} X \qquad (9.3\text{-}1)$$

同样，所需炭黑的质量为：

$$Q_c = \frac{3M_c}{M_{TiC}} X = \frac{3}{5} X \qquad (9.3\text{-}2)$$

式中，M_{TiC} 为碳化钛的相对分子质量；M_{TiO_2} 为氧化钛的相对分子质量；M_c 为碳的相对分子质量；Q_{TiO_2} 为配料所需的二氧化钛质量，kg；Q_c 为配料所需的炭黑质量，kg。

混料与碳化：所使用的原材料应符合技术要求，物料经准确称量后装入球磨机中混合，混合后的物料颜色应均匀一致。碳化后的固溶体应为灰色，断面均匀无黑心，同时碳化后的固溶体应在球磨机中进行破碎，球磨后粉末过 60 ~ 80 目筛，并进行化学分析及 X 光检验。表 9.3-1 为固溶体的技术条件。

表 9.3-1　（TiW）C 固溶体技术条件

用途	TiC/WC 比例	总碳 /%	游离碳 /%	钛含量 /%	铁含量 /%	松装密度 /g·cm⁻³
YT5、YT14、YT15	40/60	11.0 ~ 11.6	≤0.3	31.5 ~ 32.5	≤0.3	3.0 ~ 3.5
YT30	30/70	9.8 ~ 10.15	≤0.3	23 ~ 25	≤0.3	≤3.0

2 （TiW）C 固溶体的成分

当 WC 中含有 TiC 时，六方晶格的 WC 转变为立方晶格，因此 WC 在 TiC 中有很大的溶解度。各国研究者对 WC 在 TiC 中的溶解度进行了研究，但所得到的数据有所不同，一般来说，当温度为 1 500℃时，碳化钨在碳化钛中的溶解度为 68%～69%（质量分数）。由于未饱和固溶体具有较高的显微硬度和抗氧化性，在 WC-TiC-Co 硬质合金生产中较多采用未饱和固溶体，有利于合金性能的提高；过饱和固溶体烧结时往往会析出粗大针形碳化物晶体，使合金性能下降。生产 YT30 高钛合金时，采用的碳化物全部为预先固溶好的 WC-TiC 固溶体，此固溶体在烧结温度下呈饱和状态；生产低钛、中钛合金时（YT5、YT14、YT15），一般认为不宜采用未饱和的（TiW）C 固溶体，这是因为烧结合金中易生成晶粒外层为饱和态，而晶粒内部为富碳化钛（或贫碳化钨）的成分不均匀的特殊晶粒结构，工业生产中将这一现象称为“环状结构”，此时合金的切削性能将大大下降。表 9.3-2 列出了固溶体成分对 YT15 合金力学性能的影响。

表 9.3-2　固溶体成分对 YT15 合金力学性能的影响

固溶体成分（TiC∶WC）	力学性能			切削寿命系数
	密度/$g\cdot cm^{-3}$	抗弯强度/MPa	硬度 HRA	
28.75∶71.25	11.29	1 630	92.3	1.75
40∶60	11.24	1 490	92.6	1.84
50∶50	11.18	1 500	92.6	1.98

3 WC-TiC-Co 硬质合金的性能

WC-TiC-Co 硬质合金的性能如图 9.3-2 所示。

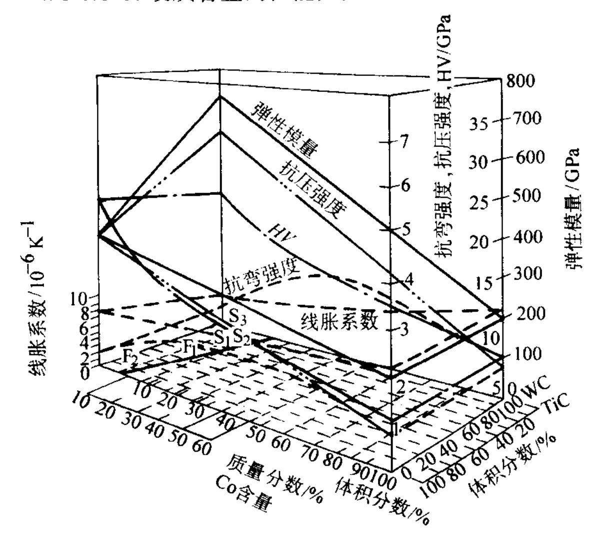


图 9.3-2　WC-TiC-Co 硬质合金的性能

3.1 密度

WC-TiC-Co 合金的密度同样取决于合金成分和组织，根据加和法可近似地计算出合金的理论密度，计算公式如下：

$$d=\frac{100}{\frac{X}{d_{WC}}+\frac{Y}{d_{TiC}}+\frac{Z}{d_{Co}}} \tag{9.3-3}$$

式中，d 为合金的理论密度，g/cm^3；d_{WC} 为碳化钨的密度，g/cm^3；d_{TiC} 为碳化钛的密度，g/cm^3；d_{Co} 为钴的密度，g/cm^3；X，Y，Z 为分别表示碳化钨、碳化钛、钴的含量，%。

由于碳化钛的密度远远小于碳化钨的密度，因此，WC-TiC-Co 合金的密度小于 WC-Co 合金。

3.2 硬度

WC-TiC-Co 合金的硬度与合金相成分有关，并随碳化钛含量的增加而升高；当碳化钛含量一定时，合金硬度随钴含量的增加而减小；此外合金的硬度与碳化物相的晶粒大小有密切关系，同时此合金的高温硬度高于 WC-Co 合金，图 9.3-3 为 WC-TiC-Co 合金与其他合金的高温硬度。

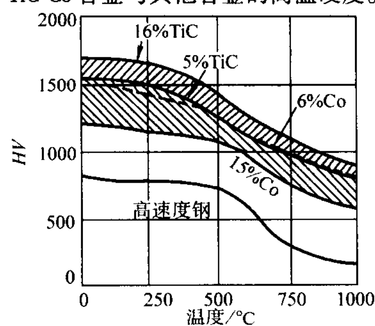


图 9.3-3　WC-TiC-Co 合金与其他合金的高温硬度

3.3 抗弯强度

WC-TiC-Co 合金中由于 TiC-WC 固溶体相不能被钴完全润湿及组织结构上的原因，合金的抗弯强度低于 WC-Co 合金（钴含量相同），且随碳化钛含量的增加而降低，但在低碳化钛含量的合金中，合金的抗弯强度随钴含量的增加而增加（参考图 9.3-2）。固溶体成分对合金抗弯强度有明显影响，一般来说，随固溶体未饱和程度的增加，合金抗弯强度下降，这是由于随合金中出现“环状结构”的数量的增加，碳化物相的结晶状态不完整及钴相对其润湿性下降所造成的。WC-TiC-Co 的高温强度高于 WC-Co 合金，且与碳化物相的晶粒大小有关，图 9.3-4 示出了钴含量、碳化物相晶粒度对 WC-TiC-Co 合金高温强度的影响。

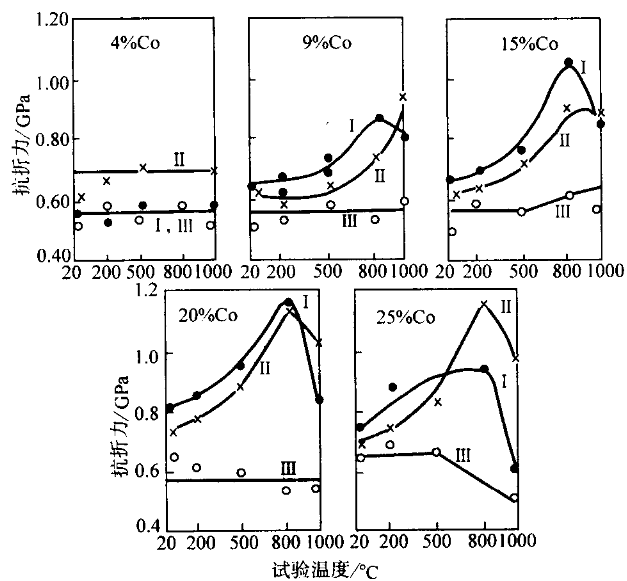


图 9.3-4　钴含量、固溶体晶粒对 WC-TiC-Co 合金高温抗弯强度的影响

（WC/TiC＝50∶50，Ⅰ－0.9 μm，Ⅱ－2.6 μm，Ⅲ－5.6 μm）

3.4 切削寿命系数

与 WC-Co 硬质合金一样，切削寿命系数是衡量 WC-TiC-Co 合金综合性能的指标。在三相的 WC-TiC-Co 合金中，碳化钨相、固溶体相的晶粒大小及两相晶粒尺寸的比例对合金

的切削寿命系数有明显的影响，碳化钨含量减小，合金切削寿命系数提高。固溶体晶粒尺寸/碳化钨晶粒尺寸的比例增大时，合金的切削寿命系数显著降低，这是由于此时合金组织结构不均匀，切削过程中粗大的固溶体晶粒容易被剥落，导致合金的不均匀磨损；若固溶体晶粒细小时，亦会降低合金的切削性能。因此，当碳化钨晶粒小于固溶体晶粒时，合金具有良好的切削性能，并且碳化钨晶粒细小时，合金的耐磨性提高。固溶体成分、固溶体及碳化钨相晶粒大小对YT15合金切削性能的影响见表9.3-3。

表9.3-3 固溶体成分、碳化物相晶粒对YT15合金切削性能的影响

固溶体形式	固溶体成分	碳化物相晶粒平均尺寸/μm		切削寿命系数
	TiC:WC	TiC-WC	WC	
过饱和	17:83	3.39	3.19	0.50
饱和	28.8:71.2	3.06	1.83	1.40
未饱和	60:40	2.86	1.80	1.90
未饱和	70:30	2.57	1.74	1.80
未饱和	80:20	2.63	1.76	1.70

在生产实践中，根据不同牌号和不同的用途，对合金中碳化物相晶粒大小和其比例的要求亦不一样，例如，用于钢材粗加工的YT5合金，则要求合金具有较高的抗弯强度和冲击韧度，而具有粗大晶粒的固溶体和较粗晶粒的碳化钨合金中的钴层厚度增加，有利于抗弯强度和冲击韧度的提高。因此，要求合金中固溶体晶粒尺寸为1.0 μm数量在20%～25%，尺寸为1.0 μm的碳化钨晶粒数量在30%～35%之间，以保证合金具有较高的切削性能。

4 其他碳化物的生产方法

在硬质合金生产中，为了改善其合金的综合性能，通常同时添加一种或几种其他碳化物，如碳化钽、碳化铌、碳化铬、碳化钒、碳化锆、碳化钼等。碳化钛是钢结硬质合金和碳化钛基硬质合金的主要原料。通常采用上述碳化物的金属氧化物与炭黑进行碳化，碳化温度为1 400～2 300℃范围内。

4.1 碳化钛粉末的生产

碳化钛粉末是由TiO_2、C在高温下固相反应而生成，其主要反应式如下：

$$2TiO_2 + C \longrightarrow Ti_2O_3 + CO\uparrow \qquad (9.2\text{-}4)$$

$$Ti_2O_3 + C \longrightarrow 2TiO + CO\uparrow \qquad (9.2\text{-}5)$$

$$TiO + C \longrightarrow TiC + CO\uparrow \qquad (9.2\text{-}6)$$

由反应式可以看出，碳化钛的生成主要是通过固相反应进行的。碳化过程所产生的一氧化碳和碳氢化合物在一定的温度下裂解为碳和氢，碳则沉积在炭黑颗粒上，引起炭黑石墨化降低了石墨的活性，使碳化钛碳化反应速度降低及化合碳量下降。工业生产中可通过快速升温及迅速冷却的方法来提高碳化钛的化合碳含量。但制备不含游离石墨、氧和氮，且接近理论碳含量的碳化钛是十分困难的。采用真空碳化方法可以得到碳含量较高的碳化钛粉末，其碳化温度为1 800℃。用于TiC基硬质合金及钢结硬质合金的TiC粉末应符合下列技术指标：总碳含量大于19%；游离碳含量小于0.5%；氧含量小于0.5%；氮含量小于0.3%。

4.2 碳化钽与碳化铌粉末的生产

将钽、铌的氧化物（Ta_2O_5或Nb_2O_5）与炭黑混合并在石墨碳管炉中、氢气气氛下进行碳化（或真空碳化）制备碳化物粉末。其主要反应式为：

$$Ta_2O_5 + 7C \longrightarrow 2TaC + 5C\uparrow \qquad (9.2\text{-}7)$$

$$Nb_2O_5 + 7C \longrightarrow 2NbC + 5C\uparrow \qquad (9.2\text{-}8)$$

碳化开始温度为1 300℃，而生产上使用的碳化温度通常为2 000～2 100℃，碳化钽粉末呈褐色，而碳化铌则呈灰褐色，断面应均匀无黑心。配料中碳含量过低、过高都将引起碳化物粉末质量问题。表9.2-4为碳化钽、碳化铌粉末中的碳含量。

表9.3-4 碳化钽、碳化铌粉末中的碳含量

碳化物	总碳含量/%	游离碳含量/%
TaC	6.0～6.5	<0.5
TbC	10.5～11.5	<0.1

4.3 TiC-WC-TaC（NbC）固溶体的生产

生产TiC-WC-TaC（NbC）-Co硬质合金时，碳化钽（碳化铌）常以TiC-WC-TaC（NbC）固溶体形成加入。制备TiC-WC-TaC（NbC）固溶体有三种方法：

1）将WC、TiC、TaC固溶碳化；

2）将WC、TiO_2、Ta_2O_5与C混合碳化成固溶体；

3）将WC、TaC、TiO_2与C混合碳化成固溶体。

制备固溶体前要确定固溶体的成分，一般分为饱和固溶体和未饱和固溶体二种，表9.2-5为TiC-WC-TaC（NbC）固溶体的技术条件。

表9.3-5 TiC-WC-TaC（NbC）固溶体技术条件

用途	TiC:WC:TaC（NbC）	总碳/%	游离碳/%	钛含量/%	铁含量/%	松装密度/$g\cdot cm^{-3}$
用于YW1，YW2	36.61:38.98:24.41	10.6～11.6	<0.3	28.8～29.8	<0.3	—
用于YW1，YW2	22:56:22	9.5～10	<0.3	17.8～18.2	<0.3	3.0～4.0

5 WC-TiC-TaC（NbC）-Co合金

此类合金可以归纳为WC-TiC-Co合金中添加TaC或NbC的合金，由于添加了TaC、NbC，从而WC-TiC-Co合金的韧性得到提高，耐磨性优于WC-TaC（NbC）-Co合金，因此该合金在切削难加工材料中起重要作用。

5.1 合金的组织结构

碳化钽（碳化铌）与碳化钛可形成连续固溶体，碳化钨在该固溶体中的溶解度随碳化钽（碳化铌）含量的增加而减少，因此，WC-TiC-TaC（NbC）-Co合金的组织结构取决于碳化钽（碳化铌）与碳化钛的含量。当合金中碳化钨含量超过其在TiC-TaC（NbC）固溶体中的溶解度时，此时合金为三相组织结构的合金（碳化钨、碳化钛－碳化钽（铌）－碳化钨固溶体、钴），否则为两相组织结构的合金。图9.3-5、图9.3-6分别为WC-TiC-TaC三元系和WC-TiC-NbC三元系在1 450～

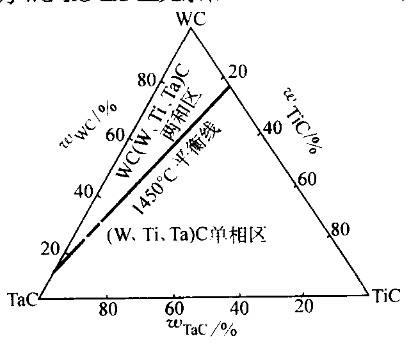


图9.3-5 1 450℃时的WC-TiC-TaC系状态图

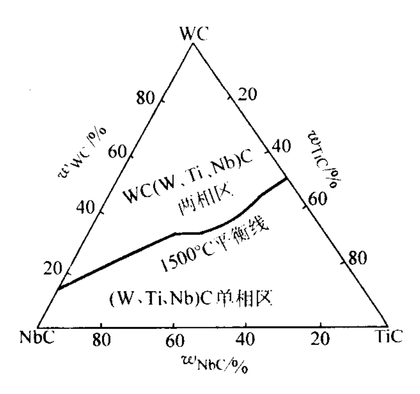


图 9.3-6　1 500℃时的 WC-TiC-NbC 系状态图

1 500℃烧结温度下的状态图。工业生产此类合金时，固溶体的成分一般在两相区的低碳化钽（碳化铌）含量区域内选择。

5.2　合金的性能

WC-TiC-TaC（NbC）-Co 合金不仅可加工铸铁和有色金属，还可切削钢等长切屑的材料，尤其是能加工各种高合金钢、耐热合金和各种合金铸铁、特硬铸铁等难加工材料。在 WC-TiC-Co 合金中加入 TaC 或 NbC 时一般不会降低合金的抗弯强度，这是由于 TaC 或 NbC 改善了钴对碳化物相的润湿性。但是合金中 TiC 含量保持不变的情况下，合金的抗弯强度随碳化钽（碳化铌）含量的增加而降低，这是由于固溶体体积相应增大时，碳化钨体积相应减小，而钴对碳化钨的润湿角最小，因此使合金中钴对碳化物相的润湿程度破坏，合金力学性能下降。表 9.3-6 列出了 WC-TiC-TaC（NbC）-Co 合金的成分和性能。

表 9.3-6　WC-TiC-TaC（NbC）-Co 合金成分和力学性能

合金化学成分（质量分数）/%					力学性能		
WC	TiC	TaC	NbC	Co	密度/g·cm⁻³	抗弯强度/MPa	硬度 HRA
84	6	4	—	6	13.1	1 450	92.3
82	6	4	—	8	12.9	1 720	91.6
84	6	—	4	6	12.7	1 370	92.0
82	6	—	4	8	12.6	1 500	91.8
86	4	—	4	6	13.2	1 420	92.3
84	4	—	4	8	13.0	1 730	91.8
85	8	—	1	6	12.7	1 540	92.3

6　国外硬质合金的牌号和性能

6.1　日本生产的硬质合金牌号分类及其性能（见表 9.3-7、表 9.3-8）

表 9.3-7　日本硬质合金分类和合金性能

续表 9.3-7

品种	化学成分（质量）/%						硬度 HRA	密度 /g·cm⁻³	碳化钨晶粒/μm	抗弯强度/MPa
	W	Co	Ta	Ti	Nb	C				
WC-Co										
CQ－1	88.25	6.0				5.75	91.2	14.95	3	1 260～1 930
CQ－2	88.25	6.0				5.75	91.8	14.95	1～2	1 260～1 820
CQ－3	89.66	4.5				5.84	92.2	15.05	1～2	980～1 750
CQ－4	91.06	3.0				5.94	92.8	15.15	3～2	880～1 580
CQ－5	85.43	9.0				5.57	90.3	14.60	1	1 930
CQ－6	81.68	13.0				5.32	88.0	14.25	4～3	2 100
CQ－7	85.43	9.0				5.57	89.5	14.55	2～4	1 750～2 550
CQ－8	76.98	18.0				5.02	87.5	13.65	1～3	2 380
CQ－9	70.41	25.0				4.59	85.5	13.25	2～3	2 100～3 150
CQ－10	78.86	16.0				5.14	86.0	13.85	2～3.8	2 100～2 980
CQ－11	82.61	12.0				5.39	86.5	14.30	3～5.7	1 960～2 630
CQ－12	87.31	7.0				5.69	91.0	14.89	2～4	1 680
CQ－13	75.10	20.0				4.90	86.0	13.60	2～4	2 660
CQ－14	83.55	11.0				5.45	89.3	14.28	2～3	2 100
CQ－15	79.80	15.0				5.20	88.0	14.00	1～2	2 790
WC-TaC-NbC-Co										
CU－1	80.7	11.9	1.4		0.6	5.4	90.0	14.10	1～3	2 280
CU－2	86.3	5.8	1.8		0.3	5.8	92.0	14.80	2～3	1 750
CU－3	65.7	25.0	3.1		1.5	4.7	85.0	12.80	1～3	2 520
CU－4	71.7	20.0	2.7		0.9	4.7	86.5	13.40	1～3	2 660
CU－5	77.0	16.0	1.5		0.3	5.2	87.5	13.90	1～2	270
WC-TiC-TaC-NbC-Co										
CW－1	68.9	10.7	5.4	6.7	1.6	6.7	91.0	11.90	2～4	2 100
CW－2	65.0	8.8	5.8	11.0	1.8	7.6	91.5	11.10	2～4	1 750
CW－3	72.3	6.7	7.0	4.9	2.3	6.8	92.0	12.45	2～3.6	1 750
CW－4	67.0	6.0	7.2	10.0	2.4	7.4	93.0	11.50	5～7.2	1 400
CW－5	75.3	8.5	5.2	3.2	1.6	6.2	91.5	12.90	2～4	1 930
WC-TaC-Co										
CX－1	84.96	6.5	2.81			5.37	91.5	14.75	3	1 750
CX－2	69.47	6.0	18.76			5.77	91.3	14.70	1～3	1 260～1 750
CX－3	53.51	16.0	25.33			5.16	85.0	13.55	4～5	1 580～2 280
CX－4	75.10	10.0	9.38			5.52	90.0	14.50	2～3	1 750
CX－5	70.41	20.0	4.69			4.90	85.0	13.25	1～2	2 520
CX－6	66.65	11.0	16.88			5.47	89.4	14.15	1～4	2 000
CX－7	65.72	25.0	4.69			4.59	84.3	13.10	1～2	2 310
CX－8	90.30	3.5	0.30			5.90	92.5	15.10	2～3	1 400
WC-TiC-Co										
CY－1	78.39	9.0		6.00		6.61	90.5	12.60	3	1 540
CY－2	78.86	6.0		8.00		7.14	92.0	12.85	1～2	1 450
CY－3	76.98	10.0		6.40		6.62	90.5	12.55	4～3	1 230～1 750
CY－4	77.92	13.0		3.20		5.88	89.5	14.10	1～4	2 170
CY－5	76.98	8.0		8.00		7.02	91.5	12.00	3	1 330～1 580
CY－6	75.10	8.0		9.60		7.30	91.8	11.75	1～2	1 400
CY－7	71.35	8.0		12.80		7.85	91.5	11.15	4～3	980～1 470
CY－8	75.10	4.0		12.80		8.10	92.0	11.0	2	840

续表 9.3-7

品种	化学成分（质量）/%						硬度 HRA	密度 /g·cm^{-3}	碳化钨晶粒/μm	抗弯强度/MPa
	W	Co	Ta	Ti	Nb	C				
CY－9	64.31	6.5		19.99		9.20	92.0	9.80	3～4	1 260
CY－10	57.27	7.0		25.59		10.14	92.5	9.10	3	700～1 400
CY－11	81.68	9.0		3.20		6.12	90.8	13.35	1	1 540
CY－12	75.10	10.0		8.00		6.90	90.8	12.15	1～2	1 750
WC-TiC-TaC-Co										
CZ－1	79.30	10.0	0.94	3.20		6.06	90.5	13.35	3～4	1 330～2 100
CZ－2	71.35	8.0	3.75	9.60		7.30	92.0	11.80	3～4	1 160～1 580
CZ－3	70.40	8.0	4.69	9.60		7.30	91.5	11.80	2～3	1 160～1 580
CZ－4	68.06	9.5	7.50	8.00		6.94	91.0	12.0	3	1 750
CZ－5	47.38	7.0	9.38	25.59		10.15	92.7	9.00	2～3	700

表 9.3-8 日本 WC-Co 系硬质合金的组成与性能

组成		密度/g·cm^{-3}	硬度 HRA	硬度 HV	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa	弹性模量 /GPa	导热率 /J·(cm·K)$^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
WC	Co								
100	—	15.7	92～94	1 800/2 000	400	3 000	720	—	5.7～7.2
97	3	15.1	90～93	1 600/1 700	1 100	5 900	668	0.879 2	—
95	5	15.0	90～92	1 550/1 650	1 300	5 800	640	0.837 4	—
94	6	14.8	90～91	1 500/1 600	1 700	5 000	620	0.795 5	—
91	9	14.5	89～91	1 400/1 500	1 700	4 800	590	0.753 6	—
90	10	14.3	88～90	1 350/1 450	1 750	4 700	580	0.711 8	—
89	11	14.0	88～90	1 300/1 400	1 800	4 600	576	0.669 9	—
87	13	14.0	87～89	1 250/1 350	1 900	4 500	555	0.586 2	—
85	15	13.8	86～88	1 150/1 250	2 000	3 900	548	—	6
80	20	13.1	83～86	1 050/1 150	2 300	3 400	500	—	—
75	25	12.8	82～84	900/1 000	2 250	3 200	467	—	—
70	30	12.3	80～82	850/950	—	—	—	—	—
—	100	8.9	—	125	—	—	179	0.711 8	12.5

6.2 美国生产的 WC-TiC-TaC-Co 硬质合金组成与性能（表 9.3-9）

表 9.3-9 美国生产的 WC-TiC-TaC-Co 硬质合金的组成与性能

组成				密度/g·cm^{-3}	硬度 HRA	硬度 HV	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa	弹性模量/GPa	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
WC	TiC	TaC (NbC)	Co							
85	4	1	10	13.2	89～90	1 350	1 800	—	550	—
80.5	5	5.5	9	13.1	90～91	1 400	1 850	—	560	—
77	6.5	9	7.5	12.5	91～92	1 550	1 500	—	—	5.5
59	7	22	12	12.3	89～90	1 300	1 700	—	—	—
76	7.5	6.5	10	12.0	89～90	1 350	1 850	4 500	520	6.0
73.5	10	8	8.5	11.8	90～91	1 450	1 500	—	—	—
72.5	10	8	9.5	11.7	90～91	1 400	1 650	—	—	—
71.5	10	8	10.5	11.7	89～90	1 350	1 750	—	—	—
62	12	18	8	11.7	91～92	1 600	1 300	5 100	630	—
59	12	18	11	11.4	90～91	1 400	1 400	4 000	560	—
69.5	12.5	8	10	11.2	90～91	1 450	1 550	—	—	—
70.5	13.5	7.5	8.5	11.1	91～92	1 500	1 400	4 700	500	5.0

6.3 Sandvik 公司生产的硬质合金牌号与性能（表 9.3-10）

表 9.3-10 Sandvik 公司生产的硬质合金牌号与性能

牌号	成分			合金性能				用途	相当于 ISO 牌号
	WC	Co	其他	密度/g·cm^{-3}	硬度 HRA	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa		
H6F	94	6	—	14.85	93.3	3 900	7 400	铸铁的高速切削、非金属的加工	K05/K10
KX2	90.2	6.8	3	14.80	92.9	2 400	6 200	淬火钢、热处理钢的加工	K05
H10F	90	10	—	14.45	92.0	4 300	6 250	低速、断续切削、钻头、钢、铸铁加工	K20/K30

续表 9.3-10

牌号	成分			合金性能				用途	相当于 ISO 牌号
	WC	Co	其他	密度/g·cm^{-3}	硬度 HRA	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa		
6EF	94	6	—	14.85	93.6	3 900	7 400	铸铁的高速钻削，陶瓷及复合材料的钻削	K10
H15F	85	15	—	13.95	90.4	4 000	5 350	钢铁铸件，不锈钢，镍基合金钢的钻孔	K30/K40
H6N	94	6	—	14.96	92.0	3 400	6 350	钢铁铸件、钛合金、不锈钢的钻孔	K20
H10N	90	10	—	14.5	90.4	4 600	5 345	—	K40
MP40	77	11	12	13.12	90.3	3 200	5 400	铸钢、结构钢的加工	P40
H12N	8	12	—	—	89.3	—	—	—	—

编写：吴恩熙（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第4章　钢结硬质合金的生产

钢结硬质合金是以硬质化合物（碳化物、氮化物、硼化物等）为硬质相、以钢为黏结金属的硬质合金，它是20世纪60年代初期出现的一种新型工程材料。由于钢结硬质合金既具有碳化物的硬度和耐磨性，又具有钢的良好力学性能，使用范围处于高速钢和硬质合金之间。在某些情况下，钢结硬质合金的耐磨性及塑性优于硬质合金。特别是钢结硬质合金含有大量的钢基体（合金体积的50%以上），因此合金可进行热处理和机械加工，这使其应用范围扩大并不断开拓新的应用领域。与此同时，钢结硬质合金在应用过程中又得到不断的发展。主要表现在如下几方面。

1）钢结硬质合金的硬质相向多元化发展，如WC、TiC、TiN、TiCN、TiC－Al_2O_3、TiB、TiB－TiN等多种新型硬质相，特别是TiB_2具有高硬度、高弹性模量、良好的高温强度及稳定的化学特性，是耐磨零件、切削工具的首选材料。

2）钢结硬质合金黏结相的钢种不断扩大，如各种成分碳素钢、合金钢、工具钢、高速钢、高锰钢、耐热钢以及不锈钢。

3）钢结硬质合金生产方法已由常规粉末冶金法、浸渍法、热压法发展为热等静（HIP）、烧结等静压法（Sinter－HIP）等。

1　钢结硬质合金的生产工艺

钢结硬质合金生产工艺如图9.4-1所示。

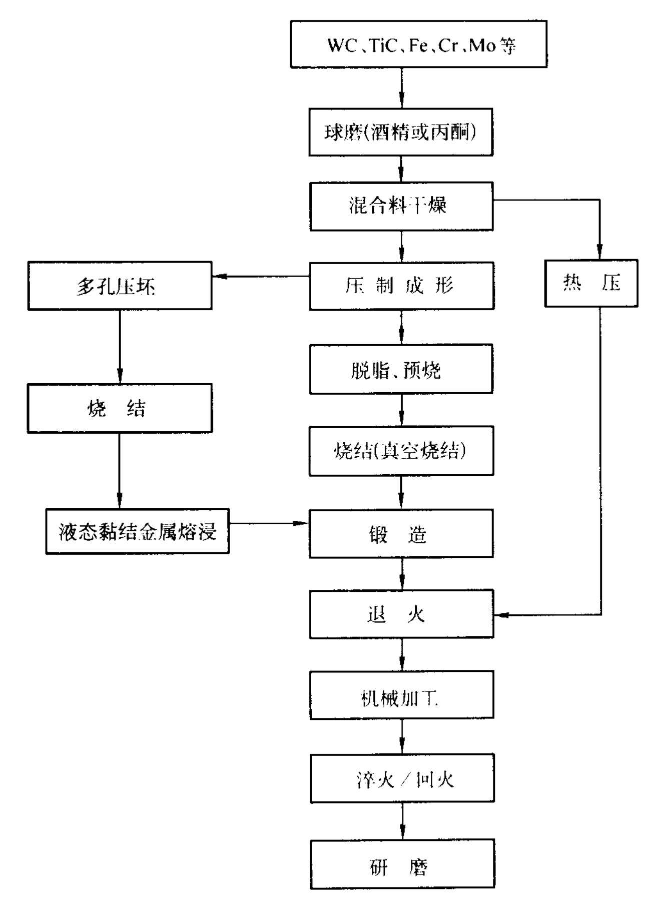


图9.4-1　钢结硬质合金生产工艺

1.1　混合料的制备

根据所设计的成分按硬质合金生产中常用的球磨方法制备钢结硬质合金混合料。通常采用酒精、丙酮、环己烷等做球磨介质，硬质合金球作研磨体。钢基体通常采用铁粉、钼粉、铬粉、镍粉等元素粉末或中间合金粉末，很少采用制备好的钢粉，也可以采用铬铁粉取代昂贵的铬粉，为了防止铁粉氧化常加入少量油酸。

为保证混合料的质量，对各组元元素的技术要求如下：碳化钨、碳化钛可采用硬质合金生产中使用的粉末；铁粉和钼粉的纯度为98%以上、氧含量应小于0.5%；铬粉以铬含量大于60%、杂质含量低于4%的高碳铬铁粉形式加入；碳是钢中的重要成分，其含量和在合金中的均匀性对钢结合金组织结构与性能有重要的影响。为保证合金中的碳含量，通常采用高碳铁粉，也可单独加入炭黑，但加入炭黑时，必须使其在混合料中分布均匀，否则混合料在烧结时由于碳的偏析而产生粗大的Fe_3C，并局部形成TiC－Fe_3C－TiC的桥接现象，会降低合金的性能。由于铁粉容易氧化，混合料浆的干燥温度应低于80℃。试验证明，混合料的球磨工艺对合金性能有明显的影响。各种成分钢结硬质合金的抗弯强度随球/料比的增大而增加，达最大值后再继续增大将导致合金抗弯强度下降。例如，TiC－Fe－10%Cr混合料球磨时，球/料比增大到10:1时，混合料压坯甚至不能完全烧结。球磨30～40%TiC的钢结硬质合金时，最佳的球/料比为（4～5）:1，球磨时间为48 h。近年来，在钢结硬质合金生产中也开始采用搅拌球磨机进行混合料的球磨，球磨时间可减少到3～4 h，可制备TiC晶粒为1.48 μm、晶粒间距为2.32 μm、合金显微组织均匀的钢结硬质合金。制备的混合料经过干燥、成形、脱脂和预烧后进行最终烧结。

1.2　烧结工艺

1）真空烧结　碳化钛基、氮化钛基、碳氮化钛基的钢结硬质合金采用真空烧结工艺。众所周知，采用粉末冶金方法制备钢结硬质合金时，与其他材料一样，烧结是最为重要的工序，这是因为钢结硬质合金中的孔隙、碳化物晶粒的大小、金属组元分布的均匀程度对合金的使用性能有重要影响。钢结硬质合金的结构和性能是在液相烧结时形成的，因此，金属组元对碳化物的润湿性是十分重要的，钢对碳化钛的润湿角取决于钢的成分、烧结时间、烧结温度及烧结气氛。采用氢气烧结时，氢气中少量水极易使TiC氧化成TiO，并析出游离碳，恶化了液相金属对碳化物的润湿性，因而使烧结合金断口粗糙、无金属光泽。而真空烧结时，粉末表面吸附的氧和氮被迅速排除，粉末表面得到净化和活化，改善了钢对TiC等硬质相的润湿性，加快了烧结过程。

真空烧结时，真空度取0.1～1.0 Pa，烧结温度通常控制在1 320～1 500℃之间。钢基体中碳、铬、钼含量增加，烧结温度降低，烧结温度过高易造成钢的某些成分挥发、烧蚀、合金孔隙度升高、钢基体显微硬度不均匀等现象发生。由于TiC等硬质相的导热性比WC差，因此升温速度需缓慢些，2～3 h内升到烧结温度，保温时间为1～3 h。钢结硬质合金真空烧结设备通常有真空石墨管炉、真空中频感应炉及连续式真空钼丝炉。

2）氢气烧结　由于铁对碳化钨有良好的润湿性，因此，

碳化钨基钢结硬质合金亦可采用氢气烧结。表 9.4-1 中列出了各类碳化钨基钢结硬质合金氢气烧结的工艺。从表中可以看出，根据合金黏结金属的成分和含量不同，烧结工艺也不同，烧结温度必须严格控制，而烧结时间视产品尺寸大小而定。

表 9.4-1　碳化钨基钢结硬质合金氢气烧结工艺

序号	合金成分（质量分数）/%		烧结温度/℃	烧结时间/min	填料
	WC	钢			
1	35	65（铬钼钢）	1 280	60 ~ 120	Al_2O_3 + C
2	40	60（铬钼钢）	1 280	60 ~ 120	Al_2O_3 + C
3	50	50（铬钼钢）	1 280	60 ~ 120	Al_2O_3 + C
4	50	50（T_{10}钢）	1 300	60 ~ 120	Al_2O_3 + C
5	40	60（铬钼钢）	1 280	60 ~ 120	Al_2O_3 + C

3）热等静压　近年来，在钢结硬质合金生产中开始推广应用等静压技术，这是钢结硬质合金生产技术的重大进展。与普通硬质合金一样，合金中孔隙度对其机械性能有重要的影响。尽管采用真空烧结可制备高质量的钢结硬质合金，但合金中孔隙度仍然较高，因此采用热等静压技术生产钢结硬质合金可最大限度地消除合金中的残余孔隙，使合金强度得到不同程度的提高。例如，用等静压方法生产了 TiC－60%高铬合金钢（13.5% ~ 14.5% Cr）钢结硬质合金，其机械性能如下：密度 6.43 g/cm³，退火态合金硬度 51 ~ 53HRC，淬火并回火态合金硬度 69 ~ 71HRC，抗弯强度 1 150 MPa。因此，淬火态合金具有很高的耐磨性、良好的耐腐蚀性和红硬性，可应用于耐磨、耐腐蚀零件的制造。

钢结硬质合金热等静压与常规烧结方法相比，具有如下优点：只需一道工序就可以在较低的温度下（低于固相线温度）使 TiC 基钢结硬质合金制品完全致密化；可制备接近于最终尺寸的制品，并可取消精加工；可制备尺寸较大的制品（最大工件尺寸可达 ϕ600 mm × 1 300 mm）；可用热等静压扩散方法制备具有钢结硬质合金耐磨层的复合材料。

1.3　钢结硬质合金的热处理

钢结硬质合金按黏结相的成分与用途可分外三类：碳素钢或铬钼钢钢结硬质合金、高速钢钢结硬质合金、奥氏体不锈钢钢结硬质合金。前二类可进行机械加工及热处理，而奥氏体不锈钢钢结硬质合金只能进行机械加工，不能进行热处理。热处理是形成材料最终组织结构并赋予材料所要求性能的最重要的阶段。钢结硬质合金的热处理包括退火、淬火和回火，其热处理工艺的制定取决于钢黏结剂的成分及最终所需要的性能，一般来说，与原始钢种的热处理工艺相似。

1）退火　烧结后钢结硬质合金中的钢黏结相组织通常为细珠光体，硬度较高（55 ~ 60HRC），难以进行机械加工。因此必须经过退火处理，退火后的钢黏结相组织为球状珠光体，使其组织均匀化的同时消除了合金的内应力。机械加工后的钢结硬质合金，再进行淬火和回火处理，此时，合金中的钢黏结相组织转变成马氏体和少量残余奥氏体等。钢结硬质合金热处理过程中组织的变化如图 9.4-2 中的“C”曲线所示。经退火后的钢结硬质合金硬度与所得到的钢黏结相的组织有关，一般为 35 ~ 45HRC。表 9.4-2 为碳化钛－铬钼钢结硬质合金各相成分的显微硬度。

测定碳化钛钢结硬质合金转变点表明，合金的奥氏体转变温度 Ac_1 为 740℃、Ac_3 为 770℃，在此温度范围内合金的高温硬度显著降低。合金的退火工艺取决于钢黏结相的成分，退火温度取决于钢黏结相中的碳含量，低碳合金（碳含

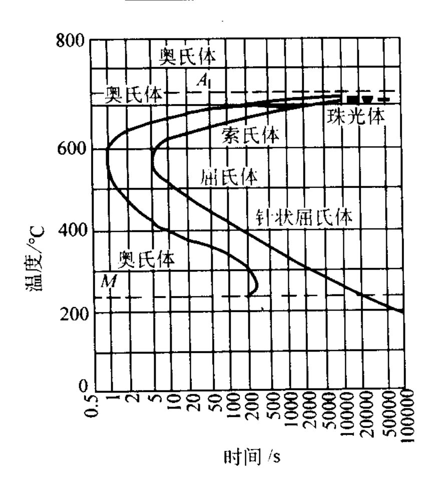


图 9.4-2　共析钢等温转化图（“C”曲线）

表 9.4-2　碳化钛－铬钼钢结硬质合金各相显微硬度

相成分／硬度	碳化钛	钢基体				
		烧结贝氏体（细珠光体）	退火球状珠光体	淬火马氏体	低温回火马氏体	高温回火索氏体
显微硬度	2 500 ~ 2 800	500	230	1 030	840	500
相当于 HRC		48	23		62	48

量小于 0.8%）退火温度应比 Ac_3 线（图 9.4-2 中的 GS 线）高 30 ~ 50℃，高碳合金退火温度应在 Ac_1 和 Ac_m 之间（图 9.4-3 中的 SK 和 SE 线）。为了得到较低的退火硬度，应采用较慢的冷却速度。图 9.4-4 及图 9.4-5 分别为碳化钛、碳化钨－铬钼钢结硬质合金的退火工艺曲线示意图。

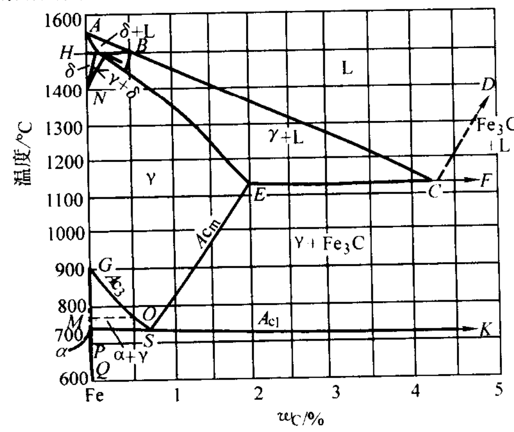


图 9.4-3　铁碳平衡相图

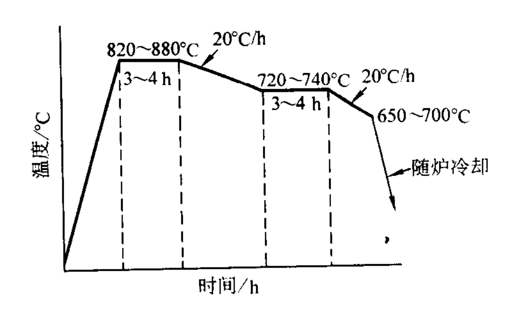


图 9.4-4　碳化钛－铬钼钢结硬质合金退火工艺

2）淬火与回火　合金淬火的目的是提高合金的力学性能和使用性能，钢结硬质合金淬火工艺取决于钢基体的成分。

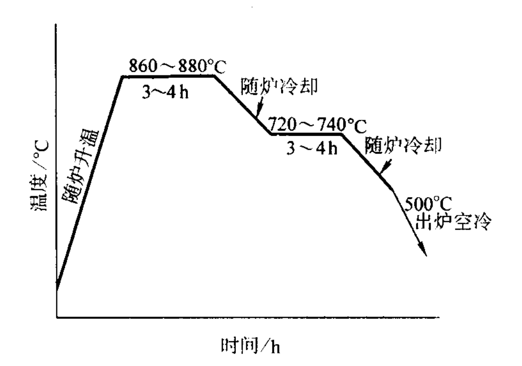


图9.4-5　碳化钨－铬钼钢结硬质合金退火工艺

钢结硬质合金在温度高于临界点（Ac_1、Ac_3）的温度下淬火时，钢黏结相中的钼、钨、铬碳化物将阻止奥氏体晶粒长大，同时，金属间化合物和碳化物溶解在奥氏体中，使合金强度得到提高，因此可在较高的温度下进行淬火。当淬火温度升高到950℃以上时，由于产生聚集再结晶和残余奥氏体含量增加而使合金硬度下降。由此可见，钢结硬质合金的淬火温度与钢基体的成分、碳含量及合金元素含量有密切的关系，因此，对不同成分的钢结硬质合金应选择不同的淬火温度。图9.4-6、图9.4-7为不同类型钢结硬质合金淬火温度与硬度的关系图。钢结硬质合金对淬火介质无特殊要求，淬火时介质温度控制在30～80℃较为适宜。为了保持合金淬火后的高硬度并消除淬火时产生的应力，合金应进行回火处理，回火温度不超过200℃，回火时间为2～3h。图9.4-8为钢结硬质合金回火温度与力学性能的关系。

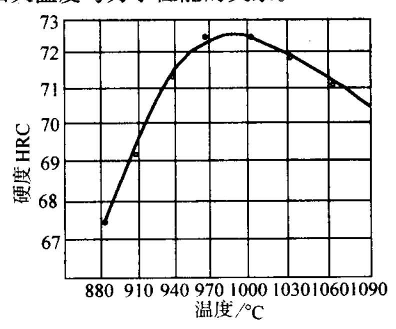


图9.4-6　碳化钛－铬钼钢结硬质合金硬度与淬火温度的关系

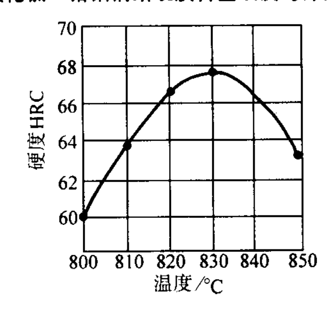


图9.4-7　碳化钨－铬钼钢结硬质合金硬度与淬火温度的关系

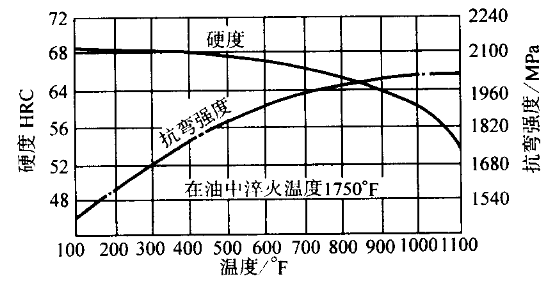


图9.4-8　碳化钛－铬钼钢结硬质合金回火温度与力学性能的关系

1.4　钢结硬质合金的成分和性能

碳化钛基钢结硬质合金中的碳化钛与钢组份的比例对合金退火后的可加工性有重要的影响，合金硬度随碳化钛含量的增加而升高，碳化钛应该具有最高的化合碳含量，游离碳应限制在合金规定的碳含量范围内。无论是碳化钛中的碳含量，还是钢黏结相中的碳含量都会对合金的性能产生明显的影响。当黏结相中碳含量增大到0.8%时，由于四方晶形的马氏体晶格畸变增大而造成合金硬度增加；进一步增加碳含量，黏结相中渗碳体含量增加，导致合金硬度亦提高，但此时合金强度下降。表9.4-3为碳化钛基钢结硬质合金黏结相中碳含量对合金热处理后性能的影响。

表9.4-3　碳化钛基钢结硬质合金中黏结相碳含量对合金性能的影响

合金黏结相中碳含量/%	合金硬度（HRC）			
	50%TiC－12CrMoFe		50%TiC－4Cr8MoFe	
	退火态	淬火＋回火态	退火态	淬火＋回火态
0.5	48	55	52	60
0.6	51	58	55	67
1.2	50	70	60	72

使用化合碳含量为19.29%和游离碳含量为0.71%的碳化钛时，黏结相中碳含量超过0.67%就会恶化合金性能；使用化合碳和游离碳含量较低的碳化钛时（17.94%和0.18%），黏结相中碳含量可提高至1%。总之，低碳化钛含量（30%～40%）的钢结硬质合金，黏结相中的碳含量不宜太高，随碳化钛含量的增加，合金性能对碳含量的敏感性下降。

选择钢黏结剂最佳成分是一较为复杂的问题。一般来说，对黏结剂组份的要求是：有利于合金的脱氧过程，并对碳化钛具有良好的润湿性。钢结合金黏结相中常用的添加元素有镍、铬和钼，铬含量在10%以内时对合金强度无影响，但随铬含量的增加，由于烧结条件的恶化及黏结相的脆化导致合金强度下降。添加铬可大大提高合金的耐腐蚀性和耐热性，但对合金的冲击韧性产生不良影响。若要制备综合性能优良的合金，钢黏结相中的铬含量以5%～9%较为适宜。钢结硬质合金中添加镍使合金冲击韧性提高，且含量在17%范围内时对合金力学性能的影响不明显。钼在碳化钛中有较高的溶解度，并能改善钢对碳化钛的润湿性，因此是改善钢结合金性能的有利元素。我国常用钢结硬质合金的主要牌号及组织特点见表9.4-4、表9.4-5。

表9.4-4　常用钢结硬质合金牌号和性能

序号	合金成分/%	合金密度/g·cm^{-3}	硬度HRC		抗弯强度/MPa	冲击韧度/J·cm^{-2}
			退火态	淬火态		
GT35	35TiC，2.0Cr，2.0Mo，0.5C，余Fe	6.40～6.60	39～43	68～72	1 500～1 800	0.6
R5	30－40TiC，6.0－13.0Cr，0.5－3.0Mo，0.1－0.5V，0.6－0.8C，余Fe	6.40～6.60	39～45	68～72	1 200～1 400	0.3
TLMW50	35WC，0.8Cr，0.8Mo，0.52C，余Fe	10.20～10.37	35～40	66～68	2 000	0.8
GJW50	50WC，0.5Cr，0.25Mo，0.25C，余Fe	10.20～10.30	35～38	65～66	1 520～2 200	0.7

表 9.4-5　常用钢结硬质合金的组织特点

牌号	组织特点				
	烧结态	退火态	淬火态	回火态	
				低温	高温
GT35	TiC + 贝氏体	TiC + 贝氏体	TiC + 马氏体	TiC + 回火马氏体 + 碳化物	TiC + 索氏体（屈氏体）+ 碳化物
R5	TiC + 马氏体 + (Cr, Fe)$_7$C$_3$	TiC + α 铁素体 + (Cr, Fe)$_{23}$C$_6$ + (Cr, Fe)$_7$C$_3$	TiC + 淬火马氏体 + (Cr, Fe)$_7$C$_3$	TiC + 回火马氏体 + (Cr, Fe)$_7$C$_3$	TiC + 索氏体 + (Cr, Fe)$_{23}$C$_6$ + (Cr, Fe)$_7$C$_3$
TLMW50	WC + 细珠光体	WC + 珠光体 + 复式碳化物	WC + 马氏体	WC + 回火马氏体 + 复式碳化物	WC + 索氏体 + 复式碳化物
GJW50	WC + 索氏体 + 复式碳化物	WC + 索氏体	WC + 马氏体 + 残余奥氏体	WC + 回火马氏体	WC + 索氏体

2　钢结硬质合金产品的表示方法

GB/T 3879—1983 为钢结硬质合金毛坯的国家标准。钢结硬质合金按硬质相分为碳化钛和碳化钨两大系列，按用途分为五大类，其中：10 - 表示刀具类、20 - 表示量卡具类、30 - 表示耐磨零件类、40 - 表示模具类、50 - 表示冲击工具类。例如，代号为 YJT30 钢结硬质合金，其中 YJ 表示钢结硬质合金、T 表示碳化钛系列、30 表示耐磨零件类；代号为 YJW40 的钢结硬质合金，其中 YJ 表示钢结硬质合金、W 表示碳化钨系列、40 表示模具类，此系列代号不是合金牌号，牌号在各相应的生产企业中规定。

钢结硬质合金产品型号表示方法如下：型号为 Z0303020（J）的钢结硬质合金，Z 表示圆柱形、030 表示直径为 30 mm、20 表示高度为 20 mm、J 表示精坯，同样 H 表示圆环形，B 表示板条形。表 9.4-6 列出了各类钢结硬质合金产品的尺寸。

表 9.4-6　钢结硬质合金产品规格尺寸　mm

型号	公称尺寸		型号	公称尺寸	
	直径 D	高度 H		直径 D	高度 H
Z 02020（J）	20	20	Z 07020（J）	70	20
Z 02030（J）		30	Z 07030（J）		30
Z 02040（J）		40	Z 07040（J）		40
Z 02050（J）		50	Z 07050（J）		50
Z 03020（J）	30	20	Z 08020（J）	80	20
Z 03030（J）		30	Z 08030（J）		30
Z 03040（J）		40	Z 08040（J）		40
Z 03050（J）		50	Z 08050（J）		50
Z 03060（J）		60	Z 08060（J）		60
Z 03070（J）		70	Z 08070（J）		70
Z 04030（J）	40	30	Z 09020（J）	90	20
Z 04040（J）		40	Z 09030（J）		30
Z 04050（J）		50	Z 09040（J）		40
Z 04060（J）		60	Z 09050（J）		50
Z 04070（J）		70	Z 09060（J）		60
Z 04080（J）		80	Z 09070（J）		70
Z 05020（J）	50	20	Z 10020（J）	100	20
Z 05030（J）		30	Z 10030（J）		30
Z 05040（J）		40	Z 10040（J）		40
Z 05050（J）		50	Z 10050（J）		50
Z 05060（J）		60	Z 10060（J）		60
Z 05070（J）		70	Z 10070（J）		70
Z 05080（J）		80	Z 11520（J）	115	20
Z 06020（J）	60	20	Z 11530（J）		30
Z 06030（J）		30	Z 11540（J）		40
Z 06040（J）		40	Z 11550（J）		50
Z 06050（J）		50	Z 11560（J）		60
Z 06060（J）		60	Z 13020（J）	130	20
Z 06070（J）		70	Z 13030（J）		30
Z 06080（J）		80	Z 13040（J）		40

续表 9.4-6

型号	公称尺寸		
	外径 *D*	内径 *d*	高度 *h*
H05002020 (J)	50	20	20
H05002030 (J)			30
H06002020 (J)	60	20	20
H06002030 (J)			30
H06002040 (J)			40
H06003020 (J)		30	20
H06003030 (J)			30
H06003040 (J)			40
H07002020 (J)	70	20	20
H07002030 (J)			30
H07002040 (J)			40
H07003020 (J)		30	20
H07003030 (J)			30
H07003040 (J)			40
H08002020 (J)	80	20	20
H08003020 (J)		30	20
H08003030 (J)			30
H08003040 (J)			40
H08004020 (J)		40	20
H08004030 (J)			30
H08004040 (J)			40
H08005020 (J)		50	20
H08005030 (J)			30
H08005040 (J)			40
H09002020 (J)	90	20	20
H09003020 (J)		30	20
H09003030 (J)			30
H09003040 (J)			40
H09004020 (J)		40	20
H09004030 (J)			30
H09004040 (J)			40
H09003030 (J)		50	30
H09003030 (J)			40
H09003030 (J)		60	20
H09003030 (J)			30
H09003030 (J)			40
H10002020 (J)	100	20	20
H10003020 (J)		30	20
H10003030 (J)			30
H10004020 (J)		40	20
H10004030 (J)			30
H10004040 (J)			40
H10005020 (J)		50	20
H10005030 (J)			30
H10005040 (J)			40
H10006020 (J)		60	20
H10006030 (J)			30
H10006040 (J)			40
H11504020 (J)	115	40	20
H11504030 (J)			30
H11504040 (J)			40
H11505020 (J)		50	20
H11505030 (J)			30
H11505040 (J)			40
H11506020 (J)	115	60	20
H11506030 (J)			30
H11506040 (J)			40
H11507020 (J)		70	20
H11507030 (J)			30
H11507040 (J)			40
H13004020 (J)	130	40	20
H13004030 (J)			30
H13004040 (J)			40
H13005020 (J)		50	20
H13005030 (J)			30
H13005040 (J)			40
H13006020 (J)		60	20
H13006030 (J)			30
H13006040 (J)			40
H15006030 (J)	150	60	30
H15006030 (J)			40
H15007030 (J)		70	30
H15007040 (J)			40
H15008030 (J)		80	30
H15008040 (J)			40
H15009030 (J)		90	30
H15009040 (J)			40
H15010030 (J)		100	30
H15010040 (J)			40
H15011030 (J)		110	30
H15011040 (J)			40
H17507030 (J)	175	70	30
H17507040 (J)			40
H17508030 (J)		80	30
H17508040 (J)			40
H17508030 (J)		90	30
H17508040 (J)			40
H17510030 (J)		100	30
H17510040 (J)			40
H17511030 (J)		115	30
H17511040 (J)			40

型 号	公称尺寸		
	长度 *L*	宽度 *B*	厚度 *C*
B0802020 (J)	80	20	20
B0803030 (J)		30	30
B0804020 (J)		40	20
B0804040 (J)		40	40
B0802020 (J)		50	30
B0806020 (J)		60	20
B0807030 (J)		70	30
B0808020 (J)		80	20
B0808040 (J)		80	40
B1202020 (J)	120	20	20
B1203030 (J)		30	30
B1204020 (J)		40	20
B1204040 (J)		40	40
B1205030 (J)		50	30
B1206020 (J)		60	20
B1206040 (J)		60	40
B1207030 (J)		70	30

续表 9.4-6

型　号	公称尺寸			型　号	公称尺寸		
	长度 L	宽度 B	厚度 C		长度 L	宽度 B	厚度 C
B1208020（J）	120	80	20	B1605030（J）	160	50	30
B1208040（J）		80	40	B1606020（J）		60	20
B1602020（J）	160	20	20	B1606040（J）		60	40
B1603030（J）		30	30	B1607030（J）		70	30
B1604020（J）		40	20	B1608020（J）		80	20
B1604040（J）		40	40	B108040（J）		80	40

编写：吴恩熙（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第5章　涂层硬质合金的生产

1　化学气相沉积涂层法

化学气相沉积（CVD）是最早应用于硬质合金刀片涂层的方法，也是涂层硬质合金生产中普遍应用的一种方法。目前，硬质合金涂层技术发展迅速，开发出中温化学气相沉积、等离子体化学气相涂层及离子溅射化学气相沉积等方法，各类涂层物质的特性见表9.5-1。

表9.5-1　各种涂层材料的特性

特　性		TiC	TiB_2	TiN	Al_2O_3	ZrO_2
显微硬度/MPa	20℃	32 000	32 500	19 500	30 000	11 000
	1 100℃	2 000	6 000		3 000	4 000
导热率/$W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	20℃	0.326 6	0.259 6	0.201 0	0.339 1	0.018 8
	1 100℃	0.414 5	0.460 5	0.263 8	0.171 7	0.023 4
抗氧化性/℃		1 100～1 200	1 300～1 500	1 100～1 400	—	—
线胀系数/$10^{-6}\cdot K^{-1}$		7.6	4.8	9.2	7.9～8.5	—

1.1　高温化学气相沉积

化学气相沉积的基本原理是：将需涂层的硬质合金产品装入高温化学气相沉积炉，通入化合物蒸气及反应气体，在1 000℃以上的高温下发生化学反应并沉积在产品表面。以沉积TiC、TiN、TiCN和Al_2O_3为例，其生成过程反应如下：

$$TiCl_4(气) + CH_4(气) \xrightarrow{约1\,000℃, H_2} TiC(固) + 4HCl(气) \quad (9.5\text{-}1)$$

$$TiCl_4(气) + 1/2N_2(气) + 2H_2(气) \xrightarrow{约1\,000℃} TiN(固) + 4HCl(气) \quad (9.5\text{-}2)$$

$$TiCl_4(气) + CH_4(气) + N_2(气) \xrightarrow{约1\,000℃} TiC_xN_y(固) + 4HCl(气) \quad (9.5\text{-}3)$$

$$Al_2Cl_6(气) + 3H_2(气) + 3CO_2 \xrightarrow{约1\,000℃} Al_2O_3(固) + 6HCl(气) + 3CO(气) \quad (9.5\text{-}4)$$

在高温涂层炉中于0.101 MPa下进行涂层。涂层炉由一带或多带加热器、反应室、供、排气系统、气体净化系统、气体流量控制系统等组成。硬质合金化学气相沉积涂层初期产品是单层碳化钛涂层硬质合金，碳化钛涂层刀片的切削速度提高了20%～30%，切削力降低10%～15%，刀具寿命提高3～5倍，切削温度显著下降。但是由于高温气相沉积容易在硬质合金基体和涂层之间形成3～5 μm的脆性脱碳相（η相）过渡层，使硬质合金基体的韧性下降。而不易产生η相过渡层的氮化钛涂层，虽然硬度比碳化钛低，但它抗月牙洼磨损的性能特别优异。

近年来，由于涂层工艺得到完善和发展，开发了功能不同的多层涂层结构的硬质合金刀具，如TiC－TiCN－TiN、TiC－Al_2O_3－TiC等三层复合涂层的WC基硬质合金刀片。TiC的线胀系数与基体硬质合金相近，因而涂层与基体结合强度高；最外层为抗月洼磨损性能优异的TiC涂层；中间层为性能介于二者之间的TiCN涂层。因此，保证了涂层刀片具有优异的使用性能和较长的使用寿命。

美国肯纳金属公司生产的多层（8～10层）涂层硬质合金由外层、中间活性层和底层组成。外层TiC涂层减少了刀瘤的产生；交替组合的0.5～0.7 μm的Al_2O_3（3～4层）/0.2～0.5 μm的TiN（2－3层）中间活性层，主要功能是抗月洼磨损、减少崩刃并增大层间黏结强度；底层则为TiN和TiCN（或TiC）层组成，从而保证了整个涂层与基体及中间活性层平滑地黏结。图9.5-1为多层涂层硬质合金显微硬度的分布图，此类刀具在加工钢材和铸铁时具有较高的使用寿命。

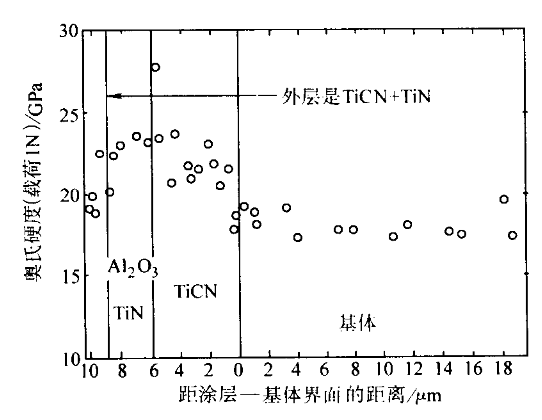


图9.5-1　多层涂层硬质合金刀片显微硬度的分布

采用化学气相沉积法进行刀片涂层时，硬质合金基体一般都会发生脱碳，使合金生成η相（$W_xCo_yC_z$），如果在涂层与基体间生成了较厚的脆性脱碳层，则硬质合金强度将明显下降，合金的断裂在η相－基体界面周围迅速扩展。在升温或沉积过程中，氢气与硬质合金中的碳反应生成脱碳相，脱碳层的厚度随温度的升高急剧增大（特别在900～1 000℃范围内），超细晶粒硬质合金的脱碳层厚度的增加比粗晶粒硬质合金的快。脱碳层厚度一般为1～6 μm。沉积非化学计量的TiC涂层时亦会产生脱碳层，并随与化学计量差值的增大而加剧。为了减少脱碳层的厚度应采取以下措施：

1）升温阶段采用氮气作保护气氛；

2）H_2、N_2、CH_4气体分压比的选择应使涂层成分接近化学计量值；

3）适当提高硬质合金的碳含量；

4）选择含有碳化钛或复式碳化物的中、粗晶粒硬质合金为基体；

5）涂层后的产品在1 200℃下进行退火处理。

1.2　中温化学气相沉积

采用有机腈（CH_3CN）类的有机化合物取代甲烷和氮气可使涂层温度降低到700～900℃。在以有机腈为碳和氮源时，TiCN涂层生成反应如下：

$$2TiCl_4 + CH_3CN + 2H_2 \xrightarrow{700\sim900℃} TiC_xN_y + CH_4 + 8HCl \quad (9.5\text{-}5)$$

金属氮化物和碳氮化物在离涂层反应室最短的距离内进行混合，并保持一定的真空度。加热基体和涂层后的冷却均在氢气中进行。沉积速率取决于反应室内的压力、沉积温度和$TiCl_4$与H_2的比例。沉积速度随压力、温度的升高而加快，但当压力增大到20 KPa时，涂层中开始出现孔洞，同时黏结性能变差。中温气相沉积的TiCN涂层硬质合金显示出优异的使用性能，与“高温”气相沉积涂层的TiC－TiN

硬质合金相比有类似的耐磨性，但由于避免了脱碳相的生成，这类涂层刀具的韧性较高。所以，中温气相涂层刀具应用于切削、倒棱、切槽的加工时，与未涂层刀具相比使用寿命可成倍地提高。

1.3 等离子体化学气相沉积

这是利用电或者电磁气体放电激发的等离子体来进行化学气相沉积的涂层方法。其主要作用是：活化并强化化合物沉积时的化学反应，改善涂层的结构和形貌。在等离子体化学气相沉积的过程中，等离子体可产生强化化学过程的高能量的活化气体和离子，因此，可在温度较低的基体表面进行沉积涂层。射频或直流放电等离子体化学气相沉积装置示意图如图9.5-2。用射频等离子体化学气相 TiN 涂层时，沉积可在放电功率 2 000 ~ 2 500 W、压力 200 ~ 350 Pa、温度 500℃左右下进行。涂层为面心立方结构的 TiN，横断面显示出致密的细晶或纤维状组织，涂层硬度为 2 500 ~ 3 000HV（载荷 2 N），化学成分符合化学计量值（N/Ti = 1）。

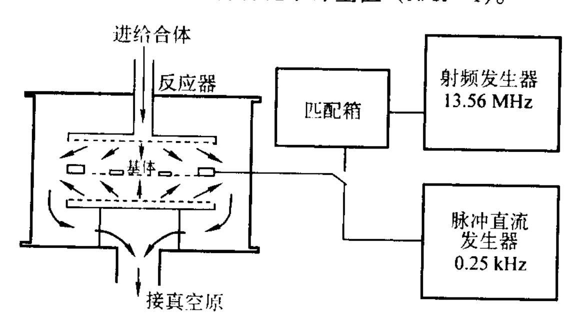


图 9.5-2 等离子体化学气相沉积装置示意图

2 物理气相沉积涂层

利用真空中蒸发、溅射、等离子体离子化等物理方法使金属（Ti、Zr）由熔融体（通过蒸发）或者固体（通过喷镀）转入气相并与气态非金属组元发生化学反应，所生成的化合物沉积在被加热到500℃左右的硬质合金基体上的过程称为物理气相沉积涂层（PVD）。物理气相沉积涂层尽管有多种方法，但基本原理都包括三个阶段：气源发射；蒸气在真空中迁移；在待涂层基体上固结。典型的物理气相沉积系统原理如图 9.5-3 所示。

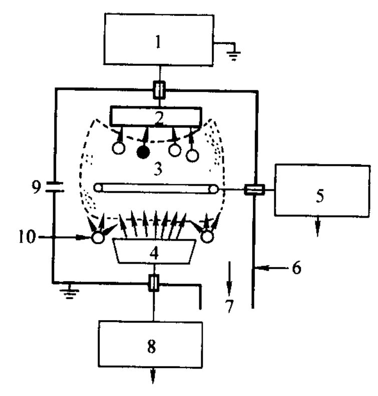


图 9.5-3 典型物理气相沉积系统

1—基体偏压电源；2—基体；3—等离子体；4—蒸发源；5—辅助放电电源；6—真空室；7—抽空；8—蒸发源供电电源；9—惰性气体；10—反应气体

物理气相沉积涂层法可分为三大类，蒸镀法、溅射法和离子镀法。目前应用最广泛的是真空电弧蒸镀法、电子束蒸镀法和高速磁控溅射法。物理气相沉积与化学气相沉积相比具有如下优点：由于物理气相沉积温度一般为 500℃左右，在此温度下涂层与基体不产生扩散层，因而使基体强度不变；涂层具有细微型结构，在涂层中产生压应力，涂层韧性较高，抗裂纹扩展能力强；涂层表面光滑，能有效阻止横向裂纹的扩展。

因此，物理气相沉积涂层特别适用于切削刀片的涂层。为了保证涂层与基体牢固黏结，基体表面的粗糙度是十分重要的，如果基体表面有缺陷存在，则会造成涂层脱落。因此，涂层前基体表面需经过超声波、离子侵蚀等方法处理。

2.1 离子镀法

离子镀（IP）法是一种等离子体激发物理气相沉积方法，即采用离子和具有能量的中性原子轰击溅射经净化后的基体（沉积前），并在沉积过程中控制涂层成核和生长过程。其主要优点为：能在线胀系数不相同的基体上沉积金属、合金和陶瓷涂层，在沉积过程中由于离子诱发和反冲注入所形成的过渡界面具有优异的结合强度，并且形状复杂的基体在沉积过程中无需旋转；在较低的温度下将可生成完全致密的等轴细晶结构的涂层。在离子镀过程中，由带负偏压（-2 000 ~ -5 000 V）基体的辉光放电的氩离子加热并净化基体，热蒸发源的分子通过辉光放电射向基体进行沉积。离子镀法沉积的 TiC 和 TiCN 层具有致密的无孔隙结构，其性能见表 9.5-2。

表 9.5-2 离子镀沉积的 TiC 和 TiCN 涂层的性能

涂层类型	涂层厚度/μm	维氏硬度（载荷 0.5 N）/MPa	擦痕试验临界载荷/N	压痕试验临界载荷/N	涂层内的残余应力/MPa
TiC	3.6 ~ 4.5	24 100	35 ~ 50	≥450	4 310 ± 440
TiCN	4 ~ 6	28 400	≥90	≥450	—

2.2 真空电弧蒸镀法

真空电弧蒸镀法是使金属、合金或化合物在真空中电弧蒸发、离子化、溅射并沉积在基体上的一种涂层方法，其特点是，蒸发源保持固态，大部分金属蒸气被离子化（离子化率高达 60%），从而可有效地保证涂层与基体的牢固结合，而且还可在低温（200℃左右）下获得满意的涂层。在真空电弧蒸镀涂层的过程中，当真空度为 1.3×10^{-3} Pa 时，通过单弧源或多弧源产生的金属离子轰击基体而被加热，同时溅射的离子通过溅射、扩散也使基体的表面状态得到改善。当反应气体达到一定的条件时，启动电源便可在偏压为 -75 ~ -400 V 的基体上发生金属、合金或化合物的沉积。真空电弧蒸镀设备见图 9.5-4。由于沉积温度可以通过改变电弧的

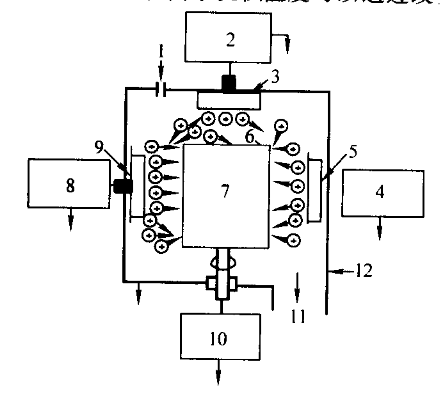


图 9.5-4 真空电弧蒸镀系统示意图

1—反应器；2、4、8—弧源电源；3、5、9—弧源；6—等离子体；7—基体；10—基体偏压电源；11—抽空；12—真空室

电流密度来进行控制，因此沉积可在较宽的温度范围内进行，例如真空电弧蒸镀沉积TiCN涂层的温度为400~600℃，而直流电弧等离子体的沉积温度为500℃。用此方法沉积的TiCN涂层硬质合金，由于涂层内的残余压应力较高，涂层厚度为10 μm时其抗弯强度仍然与基体相当，显示出比化学气相沉积、普通离子镀涂层和未涂层硬质合金刀片更优异的切削性能。

3 涂层硬质合金分类及主要技术要求

GB/T 13292—1991 为涂层硬质合金的分类和涂层主要技术要求的国家标准，此标准适用于钢材（长切屑）、铸铁（短切屑）和其他材料切削加工用化学气相沉积涂层硬质合金。

3.1 涂层硬质合金的分类

涂层硬质合金按被加工材料的排屑形式和加工对象范围分为P和K两类。涂层硬质合金的分类、分组代号由四部分组成。例如，代号为HC－P020的涂层硬质合金，其中HC表示化学气相沉积涂层硬质合金、P表示适用于加工长切屑黑色金属（K表示适用于加工短切屑黑色或有色金属）、0表示混合涂层（1表示单层涂层、2表示两层涂层、3表示三层涂层）、20表示最佳使用范围分组代号。

3.2 涂层硬质合金推荐用途

表9.5-3列出了涂层硬质合金的推荐用途。

表9.5-3 涂层硬质合金的推荐用途

涂层硬质合金分类分组代号	对应于GB/T 2075加工分类分组代号	推荐用途
HC－P315 HC－P215	P05－P30 M10－M20 P10－P30	适用于钢、铸钢和铸铁及不锈钢的高速度切削精加工和半精加工
HC－P020	P10－P30	适用于良好条件下钢材的铣削加工
HC－P325 HC－P125	P10－P35 M15－M25 P10－P35	适用于钢和铸钢的半加工
HC－P335 HC－P135	P15－P40 P25－P45 M15－M25	适用于钢和铸钢的中、低切削速度下的粗加工
HC－K210	K05－K20	适用于铸铁、可锻铸铁和球墨铸铁的精加工和半精加工，亦适用于它们的铣削加工
HC－K120	K05－K25	适用于铸铁和其他短切屑材料粗加工

3.3 涂层硬质合金的技术要求

涂层硬质合金的技术要求如表9.5-4所示。

表9.5-4 涂层硬质合金的技术要求

涂层硬质合金分类分组代号	涂层材料	η相厚度/μm	涂层总厚度/μm
HC－P315	TiC－Al_2O_3－TiN	≤4	5~12
HC－P325	TiC－Ti（C、N）－TiN	≤4	5~12
HC－P335	TiC－Al_2O_3－TiN	≤7	5~12
HC－P215	TiC－Al_2O_3 TiC－TiN	≤4 ≤4	5~11 5~12
HC－P125	TiC TiN	≤4 ≤4	4~9 6~14
HC－P135	TiC	≤7	3~7
HC－K120	TiC－Al_2O_3 TiC－TiN	≤4 ≤4	6~14 6~14
HC－K120	TiC	≤7	3~7
HC－P020	TiC/TiN	≤5	1~4

4 硬质合金可转位刀片的基本使用性能

4.1 车削用硬质合金牌号适用范围

车削用硬质合金牌号范围如表9.5-5所示。

表9.5-5 车削用硬质合金牌号范围

对应ISO		涂层牌号	非涂层牌号
P 钢、铸钢、长切屑可锻铸铁	01	YB415	YC10
	10	YB415 YBC151	YC10
	20	YB415 YB435 YBM35 YBC151 YBC251	YC10 YC30
	30	YB415 YB435 YBM35 YBC151 YBC251 YBC351	YC30
	40	YB435 YBM35 YBC351	YC30 YC40
	50	YBM35	
M 钢、铸钢、锰钢、不锈钢、耐热钢、可锻铸铁	10	YB415 YB435 YBC151	
	20	YB415 YBM35 YB435 YBC151 YBC251 YBC351	YM20 YD20
	30	YB415 YBM35 YB435 YBC151 YBC351	YC40 YD201 YM30
	40	YBM35 YBC351	
K 铸铁、冷硬铸铁，淬火钢，有色金属，塑料，木头	01	YB415 YB435 YBD151	YD051
	10	YB415 YB435 YBD151	YD051 YD101
	20	YB415 YB435 YBD151	YD051 YD20 YD201
	30	YB435	YD20 YD201

4.2 普通车削的常用切削速度和进给量

表9.5-6列出了普通车削的常用速度和进给量。

表9.5-6 普通车削的常用速度和进给量

对应ISO	加工的材料		单位切削力（KC0.4）/N·mm^{-1}	硬度HB	基本牌号			补充牌号		
					YB415	YB435	YBM35	YBD151	YC10	YC40
					进给量/mm·r^{-1}			进给量/mm·r^{-1}		
					0.1－0.4－0.8	0.2－0.5－1.0	0.1－0.4－0.6	0.1－0.4	0.1－0.3－0.5	0.3－0.6－1.2
					切削速度/m·min^{-1}			切削速度/m·min^{-1}		
P	碳素钢	C＝0.15%	1 900	125	480－345－250	380－230－165	180－130－110	510－365	410－290－230	170－130－85
		C＝0.35%	2 100	150	440－315－230	300－210－150	165－120－100	470－335	380－260－210	160－115－80
		C＝0.60%	2 250	200	385－275－200	260－185－130	145－105－90	410－295	330－230－185	130－100－70

续表 9.5-6

对应ISO	加工的材料		单位切削力（KC0.4）/N·mm^{-1}	硬度HB	基本牌号			补充牌号		
					YB415	YB435	YBM35	YBD151	YC10	YC40
					进给量/mm·r^{-1}			进给量/mm·r^{-1}		
					0.1－0.4－0.8	0.2－0.5－1.0	0.1－0.4－0.6	0.1－0.4	0.1－0.3－0.5	0.3－0.6－1.2
					切削速度/m·min^{-1}			切削速度/m·min^{-1}		
P	合金钢	退火	2 100	180	380－265－195	200－140－100	155－110－90	400－280	260－180－145	100－75－50
		淬硬	2 600	275	260－180－130	140－100－70	105－75－60	275－195	180－120－100	70－50－35
		淬硬	2 700	300	240－165－120	125－100－60	95－70－50	255－180	165－115－90	65－45－30
		淬硬	2850	350	210－145－105	110－75－55	85－60－45	220－155	145－100－80	55－40－25
	高合金钢	退火	2 600	200	350－230－170	175－115－80	145－100－80	370－250	235－165	90－65－60
		淬硬	3 900	325	170－110	85－55－40	65－45－35	180－120	115－80	45－30－20
	不锈钢	马素体	2 300	200	295－240－190	225－180－145	130－110－90	315－255	240－195	125－105－85
	铸钢	非合金	2 000	180	265－185－145	135－105－75	100－80－65	275－200	155－120	70－55－40
		低合金	2 500	200	255－180－95	120－90－80	90－70－55	270－185	155－100	60－50－35
		高合金	2 700	225	190－130－95	95－70－55	80－60－45	205－140	125－90	45－35－25
牌　号					YBM35		YD201		YC10	YB435
进给量/mm·r^{-1}					0.2－0.4－0.6－0.8		0.2－0.5－1.0		0.1－0.3	0.2－0.5－1.0
M	不锈钢	奥氏体	2 450	180	120－105－90－80		100－70		205－170	190－145－100
	耐热钢	铁基退火	3 000	200			63－32－15			
		铁基时效	3 050	280			46－23－9			
		镍基退火	3 500	250			27－14			
		镍基时效	4 150	350			17			
		镍基铸造	4 150	320			15			

对应ISO	加工的材料		单位切削力/N·mm^{-1}	硬度HB	补充牌号			补充牌号	
					YBD151	YB435	YD201	YB415	YD051
					进给量/mm·r^{-1}			进给量/mm·r^{-1}	
					0.1－0.4－0.8	0.2－0.5－1.0	0.2－0.5－1.0	0.1－0.4－0.8	0.1－0.3－0.5
					切削速度/m·min^{-1}			切削速度/m·min^{-1}	
K	淬火钢	淬火钢	4 500	HRC55					38－27
		锰钢	3 600	250					60－45－30
	可锻铸铁	铁素体	1 100	130	315－270－210	175－145－100	105－75－45	300－250－190	185－140－120
		珠光体	1 100	230	225－155－95	120－85－50	80－60－30	210－140	160－100－85
	低韧性铸铁		1 100	180	475－290－185	225－150－90	135－95－60	340－250－165	245－170－135
	高韧性铸铁		1 500	260	210－175－110	155－95－55	95－65－40	250－155－100	175－120－95
	球墨铸铁	铁素体	1 100	160	285－200－140	165－110－70	115－80－45	265－185－125	195－145－120
		珠光体	1 800	250	210－145－100	120－90－55	80－50－30	190－130－90	145－105－85
	铸　铁		3 000	400			17－11		30－16
	铝合金	未热处理	500	60	285－200－140	165－110－70	115－80－45	265－185－125	195－145－120
		热处理	800	100	210－145－100	120－90－55	80－50－30	190－130－90	145－105－85
	铸铝合金	未热处理	750	75			460－285－175		830－550－365
		热处理	900	90			300－180－110		510－330－230
	铜合金	铅合金	700	110			610－430－205		600－430－310
		铜，紫铜	750	90			310－250－195		395－330－275
		铜，电解铜	1 750	100			225－160－115		285－215－165
	其他材料	硬塑料					380－240		670－460
		纤维材料					190－120		330－230
		硬橡胶					225－160		510－350

4.3 铣削用硬质合金牌号适用范围

表 9.5-7 列出了铣削用硬质合金牌号适用范围。

表 9.5-7　铣削用硬质合金牌号适用范围

对应 ISO		涂层牌号	非涂层牌号
P 钢、铸钢、长切屑可锻铸铁	01		YC10
	10	YBC301	YC10　YC25S
	20	YBC301　YBM252	YC10　YC25S　YC30S
	30	YBC301　YBM252　YBM35	YC25S　YC30S　YC40
	40	YBC301　YBM252　YBM35	YC30S　YC40　YM40
	50	YBM35	YM40
M 钢、铸钢、锰钢、不锈钢、耐热钢、可锻铸铁	10	YBM252	
	20	YBM252　YBC301	
	30	YBM35　YBC301	YM40
	40	YBM35	YM40

续表 9.5-7

对应 ISO		涂层牌号	非涂层牌号
K 铸铁、冷硬铸铁，淬火钢，有色金属，塑料，木头	01	YBD151	YD051
	10	YBD151	YD051　YD101 YD15S　YC25S
	20	YBD151	YD051　YD15S YC25S　YD201
	30		YC25S　YD201

4.4 端面铣削常用切削速度和进给量

表 9.5-8 列出了端面铣削常用速度和进给量。

4.5 钻削用硬质合金牌号适用范围

表 9.5-9 列出了钻削用硬质合金牌号适用范围。

表 9.5-8 端面铣削常用速度和进给量

对应于 ISO	加工材料		硬度 HB	YBM35	YC25S	YC30S	YC40	YC10	YM40
				进给量/mm·r⁻¹					
				0.3-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1
				切削速度/m·min⁻¹					
P	碳素钢	C=0.25%	110	150-200-250	180-250-310	135-185-235	110-130-160	170-235-300	
		C=0.8%	150	100-120-165	120-145-205	90-110-150	65-85-100	105-150-200	
		C=1.4%	310	75-110-135	95-130-170	70-100-125	50-75-85	90-125-165	
	低合金钢	退火	125-225	100-120-165	120-160-200	90-120-150	65-85-105	115-155-190	
		淬硬	220-450	55-5-95	70-100-125	55-65-90	40-55-65	95-120	
	高合金钢	退火	159-250	90-115-150	110-140-180	80-105-135	60-80-90	135-180	
		淬硬	250-500	60-75-90	65-90-120	50-65-90	40-50-60	90-110	
	高合金钢	退火高速钢	150-250	75-105-130	90-125-155	70-95-120	50-60-75	95-120	30-45-60
		淬火工具钢	250-350		70-95-120	55-75-90	30-40-50	70-90	
	不锈钢	铁素体/马氏体	150-270	110-150-190	120-165-210	110-150-190	80-105-130	190-245	
	铸钢	碳钢	150	80-120-150	100-145-180	75-110-135	60-75-95	140-175	25-35-40
		低合金钢	150-250	70-100-120	90-120-150	65-90-110	50-65-80	115-145	
		高合金钢	160-200	55-70-80	65-90-100	50-65-75	35-45-55	80-110	
	铸钢	铁素体不锈钢	150-250	50-80	450-70-80	45-60-70	30-40-50	70-95	20-30-35
	牌 号			YBM35	YD201	YM40	YC40	YC25S	
	进给量/mm·r⁻¹			0.3-0.2-0.1	0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.3-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	
M	不锈钢	退火、	150-220	80-150-220		65-95-100	150-250-300	50-60	
	铸钢	奥氏体不锈钢	200	40-70		15-18-25	18-25-35		
	铁合金钢	180-300	40-100	25-50					
	镍合金钢	220-300		20-50					
	钴合金钢	220-300		10-20					
	钛合金	300-400		20-80					
对应于 ISO	加工材料		硬度 HB	YBD151	YD15S	YD201	YD015	YD101	YC25S
				进给量/mm·r⁻¹					
				0.3-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1	0.4-0.2-0.1
				切削速度/m·min⁻¹					
K	淬火钢		HRC50-60		15-20-30	12-18-20	10-15		15-20-30
	不锈钢铸件，12-14%锰钢		250				20-30-40		
	可锻铸铁	短切屑	110-145	200-300	100-125-150	65-80-95	125-150-175		100-125-150
		长切屑	200-230	150-200	90-115-135	50-65-80	100-125-150		90-115-135
	灰铸铁		180	200-400	85-120-155	70-95-120	90-130-170		85-120-155
			260	150-350	70-90-115	50-70-90	75-100-115		70-90-115
	球墨铸铁		160	100-250	70-90-115	50-65-80	90-110-125		65-85-100
			250	100-180	65-85-100	45-60-70	80-100-115		
	冷硬铸铁		HRC40-60				10-25		
	铝合金	非铸造	60-100			500-2 100		600-3 000	
		铸造	75-110			400-2 000		500-2 800	
	高硅铝	10-14%Si				200-1 000		300-1 300	
		14-15%Si				110-200		150-300	
		16-18%Si							

表 9.5-9 钻削用硬质合金牌号适用范围

对应 ISO		涂层牌号	非涂层牌号
P 钢、铸钢、长切屑 可锻铸铁	01	YBC151	YC10
	10	YBC151	YC10
	20	YBC151 YBC351 YBM252	
	30	YBC151 YBC351 YBM252 YBM35 YBG201	
	40	YBC351 YBM252 YBM35 YBG201	YC40
	50	YBM252 YBM35 YBG201	

续表 9.5-9

对应 ISO		涂层牌号	非涂层牌号
M 钢、铸钢、锰钢、不锈钢、耐热钢、可锻铸铁	10		
	20	YBM35　YBG201　YBM252	
	30	YBM35　YBG201　YBM252	YC40　YD201
	40	YBM35　YBG201　YBM252	YM40
K 铸铁、冷硬铸铁，淬火钢，有色金属，塑料，木头	01	YB415	
	10	YB415　YBG201　YB435　YBM252	YD201
	20	YBG201　YBM252	YD201
	30		YD201

4.6 各国切削工具用硬质合金牌号对照

各国切削工具用硬质合金牌号对照如表 9.5-10 所示。

表 9.5-10　各国切削工具用硬质合金牌号对照

国别	公司（厂）名称	P 类										
		P01	P05	P10	P15	P20	P25	P30	P35	P40	P45	P50
美国	阿达马斯碳化物公司 （Adamas Carbide Corporation）	Mirrocut T80 T100	495 ACT7 AG7 Mirrocut Mirromill T80 T100	495 548 ACT7 AG7 Mirrocut Mirromill T80 T100	548 ACT5 ACT7 AG5 AG7 Mirromill T60	6X 499 ACT5 ACT& AG5 AG7 T60 Thermill	499 ACT5 AG5 Thermill	499 ACT5 AG5 Thermill	434 ACT5 AG5 Thermill •	434 ACT5 AG5 Thermill		
	美国碳化物公司 （American Naticnl Carbide Co.）			126 127 128 AN66 AN67 AN77	126	126 AN65	126 AN65	125 AN5 AN53	125 AN5 AN53	125 AN5 AN53	125 AN5 AN53	125 AN5 AN53
	肯纳金属有限公司 （Kennametal）	K165 KC910	K7H KC910	K5H K45 KC810 KC910	K45 KC810 KC910	K29 K2884 KC810 KC850	K21 K420 K2884 KC810	K21 K2884 KC850	K21 KC850	K2S KC850	KM	KM
	通用碳化物公司 General Carbide Cor.	GC1212 GC1607	GC1200 GC1212	GC1000		GC0607		GC0911		GC0501		
	北美碳化物公司 North American Carbide Cor	NA8	NA7	NA7	NA7	NA6	NA6	NA5 NA6				NA1 Coated 9
	戴维斯工具公司 Davis Tool Company		DC7	DC7		DC6	DC6	DC5				
	杜拉麦特公司 Duramet Corporation		DU6 DU8 DU77	DU78		DU5 DU7 DU55						
	阿达马斯碳化物公司 Adamas Carbide Corporation					6X 499 ACT5 ACT7 AG5 AG7 T60 Thermill	499 ACT5 AG5 T590 Thermill	499 ACT5 AG5 Thermill	434 ACT5 AG5 Thermill	434 ACT5 AG5 Thermill		
	北美碳化物公司 North American Carbide Corporation	NA8	NA7	NA7	NA7	NA6	NA6	NA5 NA6				MA1 Coated 9

续表 9.5-10

国别	公司（厂）名称	P类										
		P01	P05	P10	P15	P20	P25	P30	P35	P40	P45	P50
日本	住友电气工业公司 Sumitomo Electric Industries Limited	AC805 AC901 BN200 T12A	AC805 AC901 BN200 T12A	AC330 AC805 AC815 AC910 BN200 ST10P T12A	AC330 AC720 AC805 AC815 AC910 ST15E T12A	AC330 AC720 AC805 AC815 AC835 ST20E T23A	AC30 AC330 AC720 AC815 AC835 T23A	AC330 AC720 AC815 AC835 ST30E T23A	AC720 AC835	AC835 ST40E		
	三菱公司 MiTsubishi Metal Corporation	U77E	NX33 U77E	NX33 NX55 Sti10 Sti10T U77E UP20M	NX55 U77E UP20M	NX55 Sti20 Sti25 U77E U88E UP20M	Sti25 U77E U88E UP20M	Sti40 U88E UP20M	Sti40T U88E UP20M	Sti40T U88E UP20M	Sti40T	
	东芝坦嘎洛伊公司 Toshiba Tungaloy Co Ltd	LX21 Tx10D	LX21 TC2 TX10D	T553 T801 TX10D TX10S X407	T553 T801 X407	N308 T370 T553 T801 T803 TX20 TX25	N308 N370 T553 T803 TX25	N308 T370 T553 T803 TX25 TX30 UX30		TX40		
德国	克虏伯维迪亚公司 Flied Krupp GmbH Widia	TTF	TK15 TN TTF	TG TK15 TN TN25 TTX	TG TK15 TN TN25 TTM TTX	TG TK15 TN TN25 TN35 TR TTM TTS	TG TK15 TN TN25 TN35 TR TTM TTS	TG TN25 TN35 TR TTM TTR TTS	TN35 TR TTR	TN35 TR TTR		
	瓦尔特硬质合金有限公司 Walter Hartmetall GmbH	WP1S	WP1S	WHN WP1 WP1S	WHN WP1 WT1 WTC25	WHN WP2 WT1 WTC25	WHN WP2 WP25 WPM WT1 WTC25	WP2 WP3 WPM WT1 WTC25	WP3 WP40 WPM	WP3 WP40		
	沃尔特．基宁杰合资公司 Waltre Kieninger KG	P01 T80	T60 T80	P10 T60 T80	T50 T60	P20 T50 T60	T50	P30 T50	T50			
	瓦尔拉姆硬质合金有限公司 Wallram Hartmetall KG	WT80	WT60 WT80	WS10 WT60 WT80	WT50 WT60	WS20 WT50 WT60	WS25 WT50	WS30 WT50	WT50	WS40 WT50		
英国	工具合金有限公司 Tooloy Limited	TP01T	TM15 TP05 TP05T	TM15 TM25 TP1C TP1N TP10 TP10T	TM15 TM25 TP1C TP1N	TM15 TM25 TM35 TP1C TP1N TP20	TM25 TM35 TP3C TP3N	TM25 TM35 TP3C TP3N TP30	TM35 TP3C TP # N	TM35 TP3C TP3N TP40		
	碳化钨开发有限公司 Tungsten Carbide Developments	SB		P10		NAS SF		MS		SR		
	弗斯．布朗工具有限公司 Firth Brown Tools Ltd.		TE TTE	F FX TE TTE	F FX TTA TTE	F FX G TTA TTM	F FX G TA5 TTA TTM	F FX G TA5 TTM	G TA5 TA10	G TA10	TA10	

续表 9.5-10

国别	公司（厂）名称	P类										
		P01	P05	P10	P15	P20	P25	P30	P35	P40	P45	P50
英国	维拉洛伊制品有限公司 Veraloy Products Ltd.			VL1 VL2	VL1 VL2	VL1 VL2 YL25	VL2 VL25	VL2 VL3 VL25	VL3	VL3		
	L与T.I布克有限公司		BT20	BT20	BT20	BT20 BT30	BT30	BT30	BT30	BT60	BT60	BT60
瑞典	山特维克有限公司 Sandvik A.B.	CB50 F02 S1P S10T	CB50 GC015 GC415 S1P S10P	GC015 GC120 GC225 GC415 GC1025 S1P S10T	GC015 GC120 GC225 GC415 GC1025 S1P S10T SM	GC015 GC120 GC225 GC415 GC1025 S2 S30T SM SM30	GC105 GC120 GC135 GC225 GC415 GC1025 S4 S30T SM SM30	GC015 GC120 GC135 GC225 GC415 GC1025 S4 S30T S35 SM SM30	GC015 GC135 GC1025 S4 S6 S30T S35 SM30	GC135 S6 S30T S35 SM30	GC135 R4 S6	R4
	赛克工具有限公司 Seco Tools A.B	S1F S1G	S1F S1G TP15	S1F S1G S2 S10M TP15 TP25	S1F S2 S10M S25M TP15 TP25 TP35	S2 S4 S10M S25M TP15 TP25 TP35	S4 S10M S25M TP15 TP25 TP35	S4 S6 S25M TP15 TP25 TP45	S6 S25M S60M TP35 TP45	S6 S25M S60M TP35 TP45	S60M TP45	TP45
	米尔科纳有限公司 Mircona A.B	S1V	S1V	S1V TNC250	TNC250	S2 SAFM	SAFM TNC250	SAFM S4	TNC150	S6 TNC150	TNC150	S7 TNC150
奥地利	普朗西金属股份公司 Metallweik Plansee Gesellschaft GmbH	F05T	F05T F10T Gm15 S05T	F05T F10T Gm15 Gm25 Gm26 S10T	F10T Gm15 Gm25 Gm25	F10T Gm15 Gm25 Gm26 Gm35 Gm36 S22T	Gm25 Gm26 Gm35 Gm36 S22T S26T	Gm25 Gm26 Gm35 Gm36 S26T S36T	Gm35 Gm36 S36T	Gm35 Gm36		S50T
	联合特殊钢有限公司 Vereingte Edelstahlwerke Aktiengesellschaft			121 HB10S SB10	121 131 HB10S SB20 SBF	121 131 HB10S SBF	121 131 SBF	121 131 SB30 SBF	131 SBF	131 SB40 SBF		SB50
印度	印度碳化钨有限公司 Indicaeb Limited			ID10 T1CA10	ID20 TC20 T1CA20 TNC20	ID20 TC20 T1CA20 TNC20	TC20 T1CA30 TNC20	ID30 TC20 T1CA30 TNC20	TC20 TNC20	ID40		
	金属陶瓷股份有限公司	LD025	LD025	LD025 LD030 S1C7	LD025 LD030 SMX	LD025 LD030 LD040	LD025 LD030 LD040	LD035 LD030 LD040	LD040 S3C7	LD040 S3C7 S6C7	S6C7	S6C7

编写：吴恩熙（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

参考文献

1 N. Asada et al. Metal Powder Report. 1990, vol.45, No1: 60 ~ 64
2 Y. Yamanoto. Proc. 14th Plansee Seminar' 97, vol.2 (1997): 596 ~ 607
3 Cao L, et al . Nannostructed Materials. 1997, 9: 205
4 L.E. McCandish et al. Nannostructed Materials. 1991, 1 (2): 119
5 L.E. McCandish et al . Materials Science and Technology. 1990, 6: 952
6 B.H. Kear et al . Nannostructed Materials. 1993, 3 (1): 19
7 L.E. McCandish et al . 世界专利. WO 91/07244, 1991, 05 ~ 30
8 Z.G. Ban, L.L. Shaw. Acta Materialia. 49 (2001): 2933 ~ 2939
9 C.C. Koch. Nannostructed Materials. 1997, 9: 13
10 J.A. Payne et al. Matal Powder Res. 1990, (12): 847
11 Y.Z. Zhu et al. Composites: Part B 27B (1996), 407 ~ 413
12 王国栋. 硬质合金生产原理. 北京: 冶金工业出版社, 1990
13 Silana Luyckx et al. Materials and Design. 2001, 22: 507 ~ 510
14 谢致薇等. 粉末冶金技术, 1999, 17 (2): 94
15 黄忠耿等. 稀有金属与硬质合金 .1998, (4): 51
16 邬荫芳. 硬质合金 .2000, vol.17, No.4: 215
17 罗锡裕. 粉末冶金工业 .2001, vol.11, No.6: 7 ~ 16
18 李学芳. 硬质合金 .2000, vol.17, No.4: 196 ~ 199
19 M. Xueming, J.I. Gang et al. Journal of alloys and compounds, 264 (1998): 267 ~ 270
20 V. Falkovsky, Yu. Blagoveschenski et al. Proc. 15th plansee Seminar'2001, vol.2 (2001): 91 ~ 96
21 邵刚勤, 吴伯麟等. 武汉工业大学报, 1999, vol.21, No.6: 19 ~ 20
22 黄伯云等. 粉末冶金标准手册: 上、下. 长沙: 中南大学出版社, 2000
23 李震夏等. 世界有色金属材料成分与性能手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992

第10篇

钽、铌及其合金材料

主 编 何季麟

编 写 何季麟 刘卫国 邓极先 徐忠亭 陈秦元 沈博英 刘 瑞 颉维平 吴孟海 赵永升 潘伦桃 袁宁峰 李海军 杨金峰 李春光 田孔泉 王学泽 陈文明

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概　述

钽是1802年由瑞典化学家埃克贝格（A.G.Ekeberg）发现的。由于酸分解钽的氧化物特别困难，故按希腊神话上宙斯神（Zeus）之子坦塔拉斯（Tantalus）的名字将其命名为钽（Tantalum）。1824年，柏采利乌斯（Berzelius）第一次在试验室获得金属钽，但深受氧化物污染，直到1905年才由德国化学家冯伯尔顿（von Bolton）博士首次提炼出了比较纯净的、适于加工的延性钽，并试验成功了用钽丝代替当时采用的炭丝做白炽灯泡的灯丝，但很快就被钨丝取代了。

铌是1801年英国化学家哈特契特（C·Hatchett）在分析矿石时发现的。哈特契特分析的矿石来自美国，为纪念其原产地，故依美国的别称Columbia将其命名为Columbium，中译名为钶。1844年德国化学家罗斯（H.Rose）发现了性质和钽相似的"新"元素，按神话中坦塔拉斯（Tantalus）女儿尼阿比（Niobe）的名字将其命名为铌（Niobium）。1866年发现钶与铌是同一元素，1950年理论化学和应用化学国际联合会（IUPAC）决定将该元素的名称统一为铌（Niobium）。据文献记载，可加工的延性铌也是由冯伯尔顿于1905年首次制得的。

钽、铌元素的发现到实验室钽、铌金属的获得经历了漫长的时间，到钽、铌工业化生产、更是长达百余年的历史。世界钽、铌工业的发展始于20世纪20年代，美国是世界上生产钽、铌较早的国家，20年代开始工业规模生产金属钽，50年代开始工业规模生产金属铌，而日本和其他西方国家是从20世纪50年代末或60年代初才开始发展钽铌工业的。所以，钽铌工业是尚属年轻的工业。

我国钽铌工业始于1957年，从研究起步。20世纪60年代逐步开始采选、冶炼、加工工业生产，初期的生产规模、技术水平、产品档次和质量状况与发达国家比较相差甚远。90年代以来，我国钽铌工业得到了迅速发展，现已达到或接近当今的国际先进水平。

从1961年开始加速钽铌矿山建设，至今我国已有新疆可可托海钽铌矿、新疆阿勒泰钽铌矿、广西栗木锡矿、广东泰美钽铌矿、江西宜春钽铌矿、福建南平钽铌矿、江西横峰钽铌矿、江西石城钽铌矿、广东横山钽铌矿、江西大吉山101钽铌矿、湖北通城钽铌矿、广东永汉钽铌矿、湖南香花岭430钽铌矿、湖南湘东金竹垄钽铌矿、广东博罗525钽铌矿、内蒙包头白云鄂博铌矿、内蒙札鲁特801铌矿等17座已建或待建矿山。其中10座已建矿山，目前有的资源枯竭、有的效益低下，待建矿山也因矿石品位低、组分复杂、生产成本高等原因难以启动，截止2004年只有江西宜春钽铌矿一家可以正常生产。

从1965年开始专业钽铌工厂建设至20世纪末期，我国拥有16个具有钽铌冶炼、加工的生产企业和研究院所，主要的有北京有色金属研究总院、宁夏东方有色金属集团、湖南株洲硬质合金集团、江西九江有色金属冶炼厂、广东从化钽铌冶炼厂、广西栗木有色金属公司等6家。其中，宁夏东方有色金属集团改革开放以来的快速发展，跻入了世界钽业三强，是我国重要的钽铌冶炼加工企业。

1　基本特性

钽铌是ⅤB族过渡元素，在自然界中，常常紧密共生，原子序数分别为73，41，属难熔稀有金属。

钽铌具有熔点高、蒸气压低、冷加工性能好、化学稳定性高、抗液态金属和酸碱腐蚀能力强、表面氧化膜介电常数大，铌的热中子俘获截面小、铌钛和铌三锡合金超导性能好等一系列优异性能，是重要的功能性材料。

钽铌有氧化物、卤化物、碳化物、氢化物、氮化物、硼化物、硒化物、硅化物、钽铌酸盐、钽铌醇盐、金属间化合物、有机络合物等多种化合物。最常见的重要化合物有钽铌氧化物、氟化物、碳化物。

工业上一般用Nb_2O_5做原料，经碳热还原或铝热还原生产金属铌，进而生产各种铌制品或铌合金。

TaF_5在HF溶液中生成H_2TaF_7，加KF或KCl则生成结晶状K_2TaF_7，工业上一般用K_2TaF_7为原料，经钠还原生产金属钽，进而生产各种钽制品或钽合金。

钽铌金属的主要物理性质见表10.1-1，钽铌金属的化学性质及钽铌化合物、合金的性质在相应章节中叙述。

表10.1-1　钽铌金属的主要物理性质

性　质	钽	铌
元素符号	Ta	Nb
原子序数	73	41
相对原子质量	180.947 9	92.906 4
晶格类型	体心立方	体心立方
晶格常数/nm	0.329 6	0.329 4
颜色	银灰色	银灰色
密度（20℃）/$g\cdot cm^{-3}$	16.68	8.66
熔点/℃	2 996	2 468
沸点/℃	5 300	4 840
比热容（0～100℃）/$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$	0.142	0.272
汽化热/$kJ\cdot mol^{-1}$	743	697.1
热导率（25℃）/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	54	52
线胀系数（0～100℃）/$10^{-6}K^{-1}$	6.5	7.1
蒸气压（1 500～2 500℃）/133 Pa	1×10^{-10}～1×10^{-2}	1×10^{-10}～6×10^{-2}
超导转化温度（临界温度）/K	4.38	9.22
热中子俘获截面/巴	21.3	1.15
辐射功率（1 330～2 330℃）/$W\cdot cm^{-2}$	7.2～75.0	6.3～70.0
电子逸出功/W	4.12	4.01
电阻率（20℃）/$\mu\Omega\cdot cm$	12.5	13.2
电阻温度系数（0～100℃）/$10^{-3}K^{-1}$	3.82	3.95
金属表面氧化膜介电常数（ε）	26	41
标准电极电位（E°）/V	Ta/Ta^{5+} 1.12	Nb/Nb^{5+} 0.96
电离电位/V	7.3±0.3	6.67

2　应用

2.1　钽铌是多用途的功能性材料

钽铌的诸多独特性质，决定了它们是多用途的功能性材料。在电子、钢铁、冶金、化学、硬质合金、原子能及航天

航空工业，现代战略武器、超导技术，科学研究、医疗器械乃至工艺美术和装饰业等诸多方面，无不涉及钽铌金属、合金和化合物的广泛应用。钽铌的性能相似，它们在许多领域可以相互替代，但二者性能也有差异，钽多用于电子、冶金、化工、硬质合金等工业，铌多用于钢铁、陶瓷、核能等工业和超导技术。钽铌产品的主要应用领域见表10.1-2。

表10.1-2 钽铌产品的主要应用领域

产品	应用领域	举例和说明
金属钽	钽电容器	在电子工业中，钽粉、钽丝是制作钽电容器的关键材料，钽电容器是最优秀的电容器，全世界65%左右的钽应用于该领域
	耐高温制品	钽的熔点高，强度和刚度良好，在冶金工业中，钽板材是制作真空高温炉发热部件、隔热部件和装料器具的优质材料，钽的丝材亦可制作真空高温炉发热部件
	靶材	钽靶材可用于阴极溅射涂层、高真空吸气泵活性材料等，是重要的薄膜技术用材料
	穿甲弹	钽制穿甲弹是导弹的一种，如TOW2B导弹。Ta-10W等合金也可制作穿甲弹
金属铌（钽）	铌电容器	铌和NbO可制作铌电容器，但其综合性能不及钽电容器优秀
	耐腐蚀制品	钽铌是优质耐酸碱和液态金属腐蚀的材料，在化学工业中可用于制作蒸煮器、加热器、冷凝器、热交换器和各种器皿器件
	航天航空工业	钽铌或其某些合金可用于制作航天航空飞机、火箭、潜艇等的发动机部件，如燃烧室、燃烧导管、涡轮泵等。例如WC-103铌基高温合金是优质宇航材料，可用作火箭加速器喷管、宇宙飞船推进加力装置、喷管阀门和喷气涡轮发动机叶片等部件
	捕气剂	钽铌吸收气体（如CO、CH_4、CO_2、O_2、N、H等）的能力很强，因此可在高温炉中或气体净化系统中用作捕气剂。钽也曾用于电子管中作吸气剂
	靶材	铌（钽）靶材在半导体工业、液晶显示技术等方面有新的重要应用
	超导材料	铌钛（NbTi）、铌三锡（Nb_3Sn）是优良的实用超导材料。如$Nb_{47}Ti$合金，在高能物理中有重要应用，是制造大型强子对撞机、重离子对撞机等高能粒子加速器用超导磁体的首选材料
	原子能工业	铌的热中子俘获截面小，热导率和强度高，在原子能反应堆中用作核燃料包套材料、核燃料合金添加剂、热交换器结构材料等
	其他	钽铌在医疗器械、工艺美术和饰品中也有应用
碳化钽（铌）	硬质合金添加剂	硬质合金主要用作刀具、工具、模具和耐磨耐蚀结构部件，添加碳化钽可以提高其硬度、强度、熔点等性能。碳化铌亦可此用，但性能次于碳化钽。为了节约钽原料，国内外常用钽铌复合碳化物代替单一的碳化钽。全世界约年消费18 000 t硬质合金，其中添加TaC（NbC）的有7 000 t左右，每年约需TaC 260 t、NbC 50 t
铌铁合金	钢铁添加剂	铌以铌条的形式用作钢铁的添加剂，为了降低成本，目前世界上主要以各种级别的铌铁合金用作钢铁添加剂，例如高强度低合金钢（HSLA）用铌铁是铌市场需求的主导产品，占世界市场铌铁产品需求量的90%左右。铌一般以很小的比例加入粗钢中，添加铌的微合金钢，晶粒细、强度高、韧性好，主要应用于汽车工业、石油和天然气输送管道、钻井平台、建筑结构材料等。此外，铌加入其他各种合金钢中的应用也呈发展趋势
五氧化二钽（铌）	人工晶体	高纯五氧化二钽、五氧化二铌是生长钽酸锂、铌酸锂、铌酸氧钛、铌酸锶钡、铌酸钡钠、铌酸锶钠锂等多种氧化物人工晶体的主要原料，这些晶体是重要的压电、热电、电光和非线性光学材料，在激光和微声表面波等技术领域中有重要而广泛的用途
	催化剂	用作光学玻璃改性剂和化工催化剂（草酸铌亦可此用）
	靶材	钽铌氧化物靶材和其金属靶材一样，在半导体工业、液晶显示技术等方面有新的重要应用
氯化钽	防腐涂料添加剂	用作防腐涂料添加剂，提高碳锰电极的抗腐蚀能力
钽醇盐	电子陶瓷材料	用作电子陶瓷材料

2.2 钽是制作钽电容器的关键材料

钽的表面能形成致密稳定、介电强度高的无定形氧化膜，易于准确方便地控制电容器的阳极氧化工艺，同时钽粉烧结块可以在很小的体积内获得很大的表面积。因此，用钽粉作阳极、钽丝作阳极引线制造的钽电容器体积小、容量大、片式化程度高、漏电流和等效串联电阻低、使用寿命长、综合性能优异，是最优秀的电容器，不仅在常规条件下比陶瓷、铝、薄膜等其他电容器体积小、容量高、性能稳定，而且能在许多为其他电容器所不能胜任的严峻条件下正常工作。因此，钽电容器在微电子科学领域的表面贴装技术（SMT）中已经广泛应用，而且将会随着科学技术的进一步发展而发展。钽电容器在通讯、计算机、汽车、家用和办公用电器、仪器仪表、航空航天、国防军工等领域的应用举例见表10.1-3。

2000年全世界的钽电容器产销量达到249亿支，耗钽粉

表10.1-3 钽电容器的主要应用领域

应用领域	应用举例
通讯	程控机、专用交换机、手机、无绳电话
计算机	主机、芯片、硬盘驱动器、软盘驱动器、传真译码器、其他插入式卡片
汽车	发动机控制、燃料控制、尾气排放控制、噪声控制、刹车装置、空气袋、避碰装置、音响系统、汽车电视、汽车随机故障诊断系统、汽车结构优化设计系统、汽车性能计算机化测试系统
家用和办公用电器	彩电、液晶电视、录像机、立体声音响系统、CD唱机、VCD影碟机、数码照相机、数码摄像机、电视摄像机、随身听、收录机、传真机、复印机

续表 10.1-3

应用领域	应用举例
仪器仪表	石油勘探用仪器仪表，其他各种实验与生产用仪器仪表
航空航天	航天飞机、民用航空飞机、卫星发射
国防军工	现代军事武器和装备

占钽总消费量的60.8%、钽丝占钽总消费量的9.4%，此外还有一定数量的钽板、钽箔等加工材用于钽电容器生产。钽电容器约以年均14%的增长率向前发展，一直保持为钽的第一大消费领域，其中片式钽电容器是钽电容器发展的前沿，领导着钽电容器高容量化、小型化、薄型化的潮流。片式钽电容器所占钽电容器总量比例的大小甚至成为衡量钽电容器工业发展水平高低的主要尺度之一。

铌作为钽的伴生金属，用其制作电容器的性能仅次于钽。铌电容器相对于铝电容器具有比容高、等效串联电阻低、易于片式化等优点，经发展有可能替代铝电容器的10%左右；铌电容器与钽电容器相比的主要缺点是漏电流大（一般是相同规格钽电容器的5~10倍）、工作温度低（<105℃），不适合制作可靠性要求高或额定电压高于10 V的电容器，但在低电压（<10 V）、大容量（>100 μF）的范围内，铌电容器有可能部分替代该档次的钽电容器。美国Vishay、英国AVX、日本NEC、德国和日本合资的Epcos等公司都开展了铌电容器的研究，但对铌电容器的发展前景所持态度不尽相同，还需进一步进行试验和试用；巴西CBMM、德国Starck、美国Cabot、我国宁夏东方有色金属集团等钽铌冶炼厂家也均相应地开展了电容器级铌粉的研究。宁夏东方有色金属集团研制的铌粉，比容为100 000 μF·V/g以上。

2.3 铌是用作钢铁添加剂的重要材料

铌的最大应用领域是钢铁工业，20世纪80年代，全世界每年销售11 000~13 000 t铌，约有87%应用于该领域，而且只有8%左右的钢铁中含有铌。90年代末期，世界粗钢的年产量约8亿吨，我国已居首位。1985年以来我国与世界粗钢产量见表10.1-4。

表 10.1-4 1985年以来我国与世界粗钢产量/百万吨

年份	西欧	前苏联	美国	日本	中国	其他	总计
1985	158.6	154.7	80.1	105.3	46.8	173.4	718.9
1990	163.0	154.4	89.7	110.3	66.3	186.8	770.5
1993	158.2	98.1	88.8	99.6	89.5	196.9	731.1
1994	166.2	78.2	91.2	98.3	92.6	203.7	730.2
1995	166.4	76.6	95.2	101.6	93.0	221.0	753.8
1996	162.8	77.2	94.7	98.8	101.2	214.6	749.3
1997	176.3	79.0	99.2	104.5	107.0	228.2	794.2
1998					114.6		
1999					124.3		
2000					128.5		
2001					152.7		
2002					180.0		
2003					210.0		

铌（以铌铁，NbFe形式）在钢中的主要作用是细化钢的晶粒，提高钢的硬度，增加钢的高温强度和耐腐蚀能力。高强度低合金钢是铌钢的主体，用铌量占钢铁用铌总量的90%，大量用于汽车、桥梁、石油输送管道、天然气输送管道、石油钻井、海上石油钻井平台、铁路轨道、土木建筑用钢筋等方面，汽车工业和石油天然气输送管道是其最重要的市场。近年来钢铁生产中一些新产品的开发，还可能拓宽铌在钢铁中的应用，如添加铌的无间隙杂质钢（即IF钢）、汽车排气系统用不锈钢、含铌的显微合金锻造钢等。铌在钢铁工业中的应用主要集中在美国、日本和西欧，平均每吨粗钢用铌量19~32 g。我国是一个钢铁大国，用铌量的水平还很低，平均每吨粗钢用铌量3~4 g，2003年含铌钢约占粗钢总产量的2.2%。因此，我国铌在钢铁工业中的应用具有很大的市场空间和发展前景。

铌在钢铁工业中的第一个应用始于1925年左右，那是作为工具钢的添加剂以部分取代原来的钨。经过几十年的缓慢发展，到50年代末随着巴西CBMM公司铌矿的大规模开采，铌开始用于碳钢，使铌的生产进入了一个调整增长期。

2.4 钽铌在航空航天工业中的应用

2.4.1 含铌或钽高温合金（超合金）

铌和钽（特别是钽）用作Fe基、Co基、Ni基高温合金添加剂时，有固熔强化作用，能提高合金的强度、高温抗蠕变强度、抗氧化和抗热腐蚀的能力。

含铌或钽高温合金广泛应用于航空航天飞机发动机中耐热度最高、应力负荷最大部件的制造，如涡轮盘叶片、导向叶片等，也用于地面燃气涡轮发动机，如潜艇和发电厂用发动机的有关部件。

2.4.2 铌基或钽基难熔合金

铌和钽都能与许多其他金属形成合金，其中大多数属于难熔合金。

由于铌的密度比钽小，铌基合金的比强度往往高于钽基合金，且成形容易，可焊性好，易于加工，因而应用范围更广，用量更大。

铌基难熔合金的应用见表10.1-5。

表 10.1-5 铌基难熔合金在航天航空方面的应用实例

应用		合金牌号
航天	运载火箭压缩锥	C-103
	2 200~2 800°F下应用的模锻管件，阀门	C-103
	阿波罗宇宙飞船发动机翼片	C-103
	阿波罗宇宙飞船登月舱	C-103
	航天飞机轨道调控用发动机的结构材料	FS-85 （或C-103）
	卫星用反应堆	Pwc-11
航空	航空发动机F-100后燃烧器叶片	C-103
	航空用气体导管、喷嘴	
	喷气涡轮发动机的推力增压瓣	C-103
	军用喷气涡轮发动机零部件	WC-3 015
	耐高温超音速飞机的机翼前缘	C-103

此外，含铌不锈钢电焊条也是铌的一个重要应用市场。由于金属铌具有热中子俘获截面小、抗熔融金属腐蚀能力强、对燃料的适应性较宽等特性，因此金属铌是中子反应堆极好的结构材料。

钽铌在其他方面的应用见表10.1-2。

3 产品类别

钽铌冶炼、加工产品有化合物，包括钽铌氧化物、卤化物、碳化物、氢化物、氮化物、硼化物、硒化物、硅化物、金属间化合物、有机络合物、有机醇盐及钽铌酸盐等；金属及合金，包括钽铌金属粉末冶金产品、钽铌及其合金、熔炼锭、钽铌条等；加工材，包括钽铌及其合金的板、带、箔、管、棒、丝与其他深加工产品等。按生产工艺分，国内外主要钽铌冶炼、加工产品有：

1）湿法冶金产品　氟钽酸钾、五氧化二钽、五氧化二铌。

2）火法冶金产品　钽粉、铌粉、碳化钽、碳化铌、钽铌复合碳化物、钽条、铌条、钽锭、铌锭、钽合金锭、铌合金锭。

3）压力加工产品　钽板、铌板、钽带、铌带、钽箔、铌箔、钽管、铌管、钽棒、铌棒、钽丝、铌丝、钽合金材、铌合金材。

4）深加工产品　钽酸盐单晶、铌酸盐单晶、钽铌制品（坩锅、加热器、隔热屏、溅射靶材等）、钽电容器、铌电容器。

4 供需现状与发展趋势

4.1 钽铌产品的应用与发展

20世纪20年代和50年代，世界上分别实现了钽、铌工业的规模生产，经历半个多世纪的发展，钽、铌工业已达到了相当高的水平。目前世界钽业主要有美国Cabot集团、德国Starck集团和中国宁夏东方有色金属集团三大体系；铌业主要有巴西冶金矿产公司（CBMM）、卡塔拉奥矿产公司（Catalao）和加拿大奈奥贝克公司（Niobec）三大体系。

4.1.1 世界钽铌产品结构、消费结构和发展趋势

1）钽产品　近十年来，世界钽产品结构、消费结构与发展趋势见表10.1-6。

表10.1-6　世界钽产品结构、消费结构与发展趋势

产品	指标	1994	1998	1999	2000	2001	2002	2003
氧化钽及其他化合物	总销量/t	63.12	159.90	112.67	146.99	171.36	145.10	142.80
	增长率/%		153.33	-29.54	30.46	16.58	-15.30	-1.59
合金添加剂	总销量/t	57.79	72.23	145.02	127.81	139.16	124.70	136.08
	增长率/%		24.99	100.78	-11.87	8.88	-10.39	9.13
碳化钽	总销量/t	115.59	140.36	127.66	175.60	197.80	142.80	142.80
	增长率/%		21.43	-9.05	37.55	12.64	-27.80	0.00
电容器用钽粉/阳极	总销量/t	492.76	795.33	1 013.26	1 359.33	750.32	616.80	732.50
	增长率/%		61.40	27.40	34.15	-44.80	-17.80	18.76
钽电容器用钽丝	总销量/t	78.84	146.01	158.30	209.21	115.34	92.20	97.80
	增长率/%		85.20	8.42	32.16	-44.87	-19.98	5.96
其他钽加工材或制品（不含钽丝）	总销量/t	116.00	80.07	98.26	121.64	100.78	148.20	139.00
	增长率/%		-30.97	22.72	23.79	-17.15	47.05	-6.20
锭、未成型金属	总销量/t	92.61	84.55	80.94	94.48	86.41	136.00	127.00
	增长率/%		-8.70	-4.27	16.73	-8.54	57.39	-6.62
合计	总销量/t	1 061.74	1 478.48	1 736.11	2 235.08	1 561.59	1 405.80	1 517.98
	平均增长率/%		39.25	17.43	28.74	-30.13	-9.98	7.98
电容器用钽粉/阳极、钽丝合计	总销量/t	571.60	941.34	1 171.56	1 568.54	865.66	709.00	830.30
	平均增长率/%		64.69	24.46	33.88	-44.81	-18.10	17.11

注：总销量均以钽计。

2000年世界钽产品消费结构见图10.1-1。

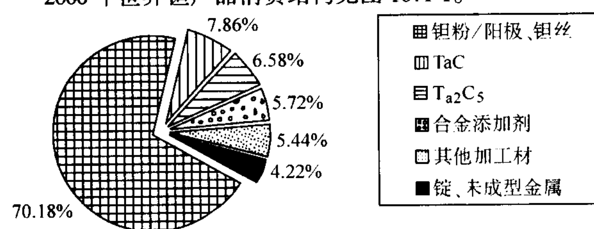


图10.1-1　2000年世界钽产品消费结构

依据世界高科技发展的进程，钽金属的优异性能将会使其在许多领域获得新的应用，消费结构会产生一定的变化，今后5~10年预计钽工业仍将会保持12%以上的增幅持续发展。

2）铌产品　1998~2003年世界铌产品结构、消费结构与发展趋势见表10.1-7。

近几年，世界许多钽电容器厂家相继开发出了耐电压6~10 V，电容量大于100 μF的铌电容器，并在线性开关变压器上得到了成功的应用，铌电容器的开发进一步带动了铌粉、铌丝产品的开发和铌冶炼加工的技术进步。

4.1.2 我国钽铌产品结构、消费结构与发展趋势

1）钽产品　我国钽产品结构、消费结构与发展趋势见表10.1-8。

2）铌产品　我国铌产品结构、消费结构与发展趋势见表10.1-9。

从表10.1-6、表10.1-7、表10.1-8和表10.1-9可以看出，经历了2000年的发展高峰后，受世界经济衰退的影响，国内外主要钽铌产品产销量明显回落，2003年又开始了新的回

表 10.1-7 世界铌产品结构、消费结构与发展趋势

产品	指标	1998	1999	2000	2001	2002	2003
氧化铌	总销量/t	2 207.93	2 188.41	2 864.94	3 057.20	2 226.90	2 721.58
	增长率/%		-0.88	30.91	6.71	-27.16	22.21
铌及铌合金	总销量/t	556.58	927.24	754.92	594.20	589.60	680.40
	增长率/%		66.60	-18.58	-21.29	-0.77	15.40
钢铁用铌添加剂	总销量/t	24 067.34	20 940.31	20 369.23	22 353.20	21 273.70	23 587.00
	增长率/%		-13.00	-2.73	9.74	-4.83	10.87
合计	总销量/t	26 831.86	24 056.19	23 989.10	26 004.60	24 090.20	26 989.00
	增长率/%		-10.34	-0.28	8.40	-7.36	12.03

注：总销量均以铌计。

表 10.1-8 我国钽产品结构、消费结构与发展趋势

产　品	指　标	1998	1999	2000	2001	2002	2003	备　注
氟钽酸钾	外销量/t	61.42	71.42	188.78	—	—	—	钽粉原料
	增长率/%		16.29	164.32	—	—	—	
	占世界需求量比例/%	2.13	1.95	4.03	—	—	—	
碳化钽	国内总消费量/t	19.84	23.78	27.57	34.00	30.00	34.10	
	增长率/%		19.84	15.94	23.32	-11.76	13.67	
	占世界消费量比例/%	14.14	18.60	15.70	17.19	21.00	23.88	
电容器级钽粉	总销售量/t	93.00	142.50	239.00	133.10	76.10	101.05	2000 年我国电容器级钽粉销售量居世界第三位
	增长率/%		53.23	67.72	-44.31	-42.82	32.78	
	占世界销售量比例/%	11.69	14.06	17.58	17.74	12.34	13.79	
	出口量/t	71.00	120.00	211.00	124.00	69.00	90.00	
	国内总消费量/t	22.00	22.50	28.00	9.10	7.10	11.05	
	国内消费增长率/%		2.27	24.44	-67.50	-21.98	55.63	
电容器级钽丝	总销售量/t	46.84	60.75	87.09	47.80	34.00	40.35	2000 年我国电容器级钽丝销售量居世界第一位
	增长率/%		29.69	43.35	-45.11	-28.87	18.68	
	占世界销售量比例/%	32.08	38.38	41.63	41.44	36.87	41.26	
	出口量/t	44.42	57.85	82.59	44.80	31.50	36.10	
	国内总消费量/t	2.42	2.90	4.50	3.00	2.50	4.25	
	国内消费增长率/%		19.83	55.17	-33.30	-16.60	70.00	
钽材（不含钽丝）	总销售量/t	10.00	9.00	7.00	6.90	10.50	17.40	
	增长率/%		-10.00	-22.22	-1.43	52.17	65.71	
	占世界销售量比例/%	12.49	9.16	5.75	6.85	7.08	12.52	
	出口量/t	6.00	4.50	1.30	4.00	5.50	8.40	
	国内总消费量/t	4.00	4.50	5.70	2.90	5.00	9.00	
	国内消费增长率/%		12.50	26.67	-49.12	72.41	80.00	
钽锭	总销售量/t	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	1.20	企业自用，销售少
合金添加剂	总销售量/t	0.00	0.00	0.00	0.50	1.20	2.50	钽条
其他	总销售量（含内外销）/t	20.59	16.40	25.34	39.70	74.40	85.10	
所有钽产品（不含氟钽酸钾）	总销售量/t	190.28	252.43	386.00	262.00	226.70	281.70	2000 年我国钽产品总销售量居世界第三位
	增长率/%		32.67	52.91	-32.12	-13.47	24.26	
	占世界销售量比例/%	12.87	14.54	17.27	16.78	16.13	18.56	
	国内总消费量/t	68.85	70.08	91.11	59.20	60.70	77.20	
	国内总消费量增长率/%		1.78	30.01	-35.02	2.53	27.18	
	总出口量/t	121.42	182.35	294.89	202.80	166.00	204.50	
	总出口量增长率/%		50.18	61.71	-31.23	-18.15	23.19	

注：销售量、出口量、消费量均以钽计。

表 10.1-9　我国铌产品结构、消费结构与发展趋势

产　品	指　标	1998	1999	2000	2001	2002	2003	备　注
氧化铌	总销售量/t	111.98	448.39	899.86	653.85	668.81	732.87	
	增长率/%		300.41	100.69	-27.34	2.29	9.58	
	占世界销售量比例/%	5.07	20.49	31.41	21.39	30.03	26.93	
	出口量/t	53.03	402.72	853.61	626.71	618.46	655.52	
	国内总消费量/t	58.96	45.68	46.25	27.13	50.35	77.34	
	国内消费增长率/%		-22.52	1.25	-41.34	85.57	53.60	
铌及铌合金	总销售量/t	4.54	4.37	5.14	4.28	3.42	5.65	
	增长率/%		-3.73	17.75	-16.79	-20.05	65.12	
	占世界销售量比例/%	0.81	0.47	0.68	0.72	0.58	0.83	
	国内总消费量/t	3.80	4.20	4.80	3.82	3.00	4.64	
	国内消费增长率/%		10.53	14.29	-20.42	-21.47	54.67	
钢铁用铌添加剂	总销售（消费）量/t	514.26	673.84	822.07	851.66	921.15	1 214.73	含每年从巴西进口部分 NbFe
	增长率/%		31.03	22.00	3.60	8.16	31.90	
	占世界销售量比例/%	2.14	3.22	4.04	3.81	4.33	5.15	
所有铌产品	总销售量/t	630.78	1 126.60	1 727.08	1 509.78	1 593.38	1 953.24	含进口 NbFe
	增长率/%		78.61	53.30	-12.58	5.54	22.58	
	占世界销售量比例/%	2.35	4.68	7.20	5.81	6.61	7.24	
	国内总消费量/t	577.01	723.72	873.12	882.61	974.50	1 296.71	
	国内消费增长率/%		25.43	20.64	1.09	10.41	33.06	

注：销售量、出口量、消费量均以铌计。

升。我国钽产品在世界上已有较高的地位，2000年总销售量占世界份额的17.27%，居世界第三位，主导产品电容器级钽粉和钽丝分别占世界市场份额的17.58%、41.63%，居世界第三和第一位；而世界铌产品，巴西和加拿大占绝对优势。巴西铌储量占世界总储量的94%，巴西和加拿大的铌矿烧绿石产量占世界总产量的97%，从20世纪80年代开始，两国政府先后采取措施停止铌精矿出口，由本国冶炼加工为铌产品出售，其中 NbFe 占铌产品总量的90%。巴西 CBMM、Catalao 和加拿大 Niobec 三大公司从铌原料到铌产品均具有产量大、成本低、技术成熟的特点。

3）企业　我国主要钽铌矿山与冶炼加工企业情况分别见表 10.1-10、表 10.1-11。

表 10.1-10　我国主要钽铌矿山与资源情况

钽铌矿山或企业	原矿处理能力/kt·a⁻¹	原矿品位/%			工业储量/t		备　注
		$(Ta、Nb)_2O_5$	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	
江西宜春钽铌矿	495	0.018 7	0.014 2		17 650	14 320	向99.0万吨/年发展
湖南尖峰岭钽铌矿		0.025 7	0.013 2	0.012 3	5 530	5 300	暂未利用
广东博罗525矿		0.021 7	0.008 3		5 420	7 310	
湖南湘东金竹垄矿		0.023 5	0.012 1	0.010 7	3 100	2 700	暂未利用
福建南平西坑钽铌矿	260		0.030 3	0.015 5	1 168	596	2002年停产
新疆可可托海矿	230	0.02	0.012 2	0.007 8	1 046	100	已闭坑
广西栗木有色金属公司水溪庙矿	495	0.029 8	0.008 9～0.015 5		2 202	2 260	已停产
广西栗木有色金属公司老虎头矿	330	0.015 2			100	120	基本采完
广东泰美钽铌矿	13	0.025		0.025 0		22 250	铌矿
江西横峰钽铌矿	92	0.072		0.072 0		5 500	铌矿
内蒙包头白云鄂博矿		0.1～0.2		0.1Nb		50 100	铌矿
广东横山钽铌矿		0.05			700	280	铌矿
江西石城钽铌矿		0.028			350	240	已停产
江西大吉山钨矿		0.023 5	0.016 1	0.009 3	2 500	1 600	暂未利用
内蒙扎鲁特旗801矿			0.017 7	0.296	15 646	D级 253739	暂未利用
江苏苏州钽铌矿			0.014 9	0.069 7	6 732	C＋D级 44120	暂未利用
湖北竹山铌矿				0.118		远景储量 137041	暂未利用

1

表 10.1-11 我国主要钽铌冶炼加工企业与其主要产品生产能力 t·a^{-1}

企业名称	钽产品生产能力			铌产品生产能力	
	产品名称	1998年	2000年	产品名称	2000年
宁夏东方有色金属集团	电容器级钽粉	150	250	氧化铌	360
	碳化钽	5	10~15	碳化铌	10~15
	氧化钽	55	25	铌条	30
	电容器级钽丝	60	120	铌铁	200
	氟钽酸钾	180	800	铌加工材	10
	其他钽加工材		12		
九江有色金属冶炼厂	电容器级钽粉	10.5	10	氧化铌	150
	碳化钽	5	5~10	碳化铌	
	氧化钽	46	50	铌条	8
	氟钽酸钾	100	100	铌铁	30
	电容器级钽丝	/	2	铌加工材	
	其他钽加工材		2		
株洲硬质合金集团	电容器级钽粉	7.66	20	氧化铌	150
	碳化钽	15	10~15	碳化铌	10
	氧化钽	30	30	铌条	20
	电容器级钽丝	2	3	铌铁	20
	氟钽酸钾	100	150	铌加工材	
	其他钽加工材		1		
栗木有色金属公司	电容器级钽粉	10	10	氧化铌	120
	碳化钽	4	5	碳化铌	
	氧化钽	25	25	铌条	
	氟钽酸钾	120	200	铌铁	
	其他钽加工材			铌加工材	
从化钽铌冶炼厂	电容器级钽粉	5	10	氧化铌	100
	氧化钽	10	80	碳化铌	
	氟钽酸钾	80	100	铌条	
	其他钽加工材			铌铁	150
				铌加工材	
其他	电容器级钽粉			氧化铌	220
	碳化钽			碳化铌	
	氧化钽			铌条	
	电容器级钽丝			铌铁	80
	氟钽酸钾		450	铌加工材	
全国总计	电容器级钽粉	180	300	氧化铌	1 100
	碳化钽	29	45	碳化铌	25
	氧化钽	163	210	铌条	58
	电容器级钽丝	62	125	铌铁	400
	氟钽酸钾	520	1 800	铌加工材	10
	其他钽加工材		15		

20世纪90年代以来，我国钽铌企业都取得了很大的进步，如宁夏东方有色金属集团从“八五”开始进行了一系列技术改造，自主开发了先进的生产工艺，引进了先进的关键设备，缩短了我国钽铌冶炼加工技术与国外先进水平的差距，主要产品在美国、日本、以色列、韩国和欧洲市场上赢得了良好的信誉，实现了跨越式的发展。

钽、铌属稀有金属，目前全世界年消费总量（以金属计）分别为2 000 t和20 000 t左右。总量虽小，但它们是许多工业尤其是电子工业中的重要功能材料，随着高科技的发展，市场对钽铌产品的性能将会提出更新、更高的要求。因此，钽铌冶炼、加工企业要不断推进工艺技术创新、开发出性能更高的新产品。

4）原料　钽铌原料是钽铌工业发展的基础，中国与世界已探明钽、铌储量见表10.1-12。

表10.1-12　我国与世界钽铌储量对比

国别	钽储量 Ta_2O_5/kt	铌储量 Nb_2O_5/kt
世界	306.48	3 245.90
中国	84.26	385.32
中国/世界	27.49%	11.87

由表列数据可知，我国已探明的钽铌储量分别占全世界的27.49%和11.87%，比较丰富，但我国钽、铌资源原矿品位低、嵌布粒度细、结构复杂、可选性差、回收率低，与国外高品位计算的储量相比，我国钽铌资源基本属于次经济资源，开采利用价值低。

据研究，在可获得30%二级钽原料的情况下，世界钽原料供需基本平衡（见图10.1-2）。世界铌原料充足，可满足全球数百年的需求；我国初级钽铌原料缺乏，亟需做好国内外两种资源利用的工作，同时要积极开拓二级原料来源，为我国钽铌工业可持续发展战略提供保证。目前国内钽铌冶炼加工厂家广辟钽铌原料来源，包括国内外钽铌精矿采购，低品位钽铌矿物利用，冶炼残渣、废电容器、加工边角料钽铌回收等。

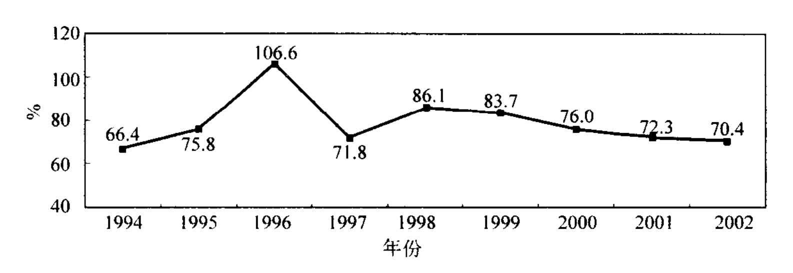


图10.1-2　世界初级钽原料供应量占总需求量的百分比

4.2　电容器级钽粉钽丝的发展

4.2.1　钽电容器的发展

钽电容器制造一直是钽金属的第一大应用领域，世界钽粉、钽丝在该领域的应用约占钽消费总量的65%，我国约占70%。

（1）世界钽电容器的发展

世界钽电容器的发展大约以年均14%的速度递增，2001年虽经历低潮，但从世界技术经济发展总趋势预测，今后仍将会以年均12%甚至更高的速度增长，见图10.1-3。

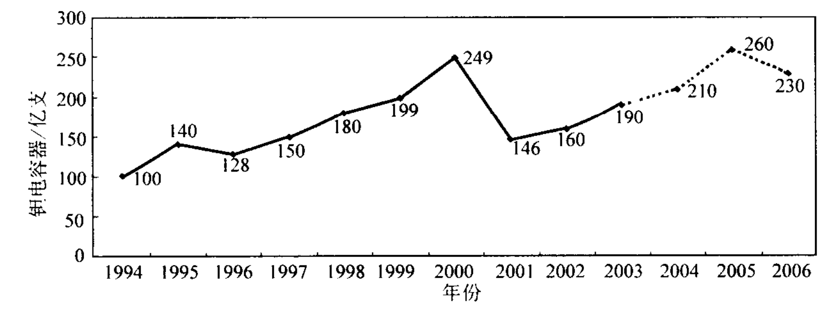


图10.1-3　世界钽电容器的增长与增长预测

通讯机站、移动电话、个人电脑、工业计算机等是驱动钽电容器高速发展的重要领域。近几年来世界移动电话与个人电脑的年增长率分别在60%和20%左右，见图10.1-4。

（2）我国钽电容器的发展

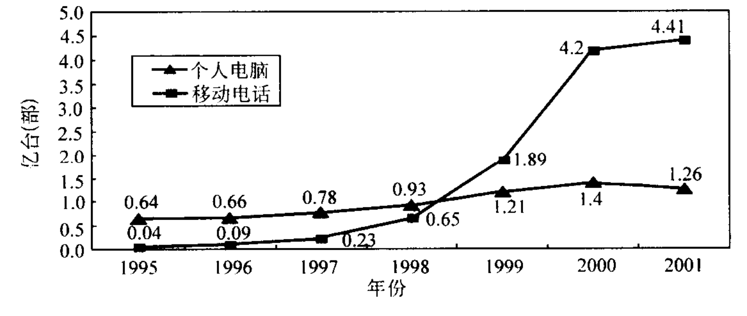


图10.1-4　世界移动电话与个人电脑的增长情况

我国钽电容器工业起步于1960年，比美国约晚10年，比日本约晚4年，然而发展速度却慢得多，如发展较好的1995年我国钽电容器总产量才2亿支，而日本则达到58.4亿支、美国达到39亿支，分别是我国的29倍和19倍，我国的人均拥有量更低，见表10.1-13。

国内先后发展起了10余家钽电容器厂，1990年前后，贵州4326厂、北京718厂、上海无线电25厂、景德镇4321厂、石嘴山电容器厂等共引进了6条钽电容器生产线，技术水平有了提高，总生产能力达到2.4亿支/年。20世纪末期以来，国际一些钽电容器厂商，如富士通、松下、ELNA、

表 10.1-13 1995年我国与世界钽电容器产量

国 家	产量/亿支	人均拥有量/支·人$^{-1}$
日 本	58.4	24.3
美 国	39	32.5
欧 洲	26	3.3
其 他	14.6	
全 世 界	140	2.76
中 国	2	0.167

HITACHI、AVX、Kemet、Vishay 等公司纷纷向我国转移生产力，外资在华钽电容器生产能力不断扩大，使我国钽电容器产量2000年增长到11.99亿支，2003年生产能力增长到约13亿支。虽然近几年我国钽电容器产能、产销量和占世界的比例有所增长，但总量还是较小，见表10.1-14。

我国钽电容器的产量小，但需求量大，尽管有少量出口，进口量却很大。据海关统计，2002年我国片式钽电容器出口约10亿支（含外资企业），而进口高达90亿支（含应用钽电容器的外资企业）。钽电容器尤其片式钽电容器是一种高科技产品，生产和应用钽电容器的水平在很大程度上代表着一个国家电子工业的发展水平。我国已拥有了国际先进水平的钽粉和钽丝这一生产高品质钽电容器所必备的原料基础，有利于钽电容器工业的发展。

表 10.1-14 1970～2003年我国钽电容器的产销量与世界的对比

产量＼年份	1970	1980	1987	1990	1995	1996	1997	1999	2000	2001	2002	2003
中国/亿支	0.08	0.06	0.27	0.28	2.00	1.13	1.18	7.71	11.99	7.55	>10.00	12.48
世界/亿支			43.99	77.50	140.00	128.00	153.50	199.00	249.80	146.50	159.30	192.18
中国/世界/%			0.61	0.36	1.42	0.88	0.77	3.87	4.80	5.15	>6.28	6.49

4.2.2 电容器级钽粉的发展

（1）钠还原钽粉

由于电子设备集成度不断增加和性能要求不断提高的驱动，表面贴装技术（SMT）迅速兴起，致使钽电容器快速向小型化和片式化方向发展，因而对钽粉的比电容量提出了更高的要求。近几年来，我国和世界高比容钽粉的开发以年均增加比容10 000 μF·V/g的速度攀升，因而钽电容器壳号不断缩小，单支耗钽粉量不断减少。由于钽粉比容的提高，可以使相同壳号和额定电压的钽电容器的电容量增加；可以使相同电容量和额定电压的钽电容器的壳号缩小。一般钽电容器壳号缩小和单支钽粉耗量减少见表10.1-15，2000年钽电容器片式化率见图10.1-5，世界与宁夏电容器级钽粉发展见图10.1-6。

表 10.1-15 钽电容器壳号缩小与单支钽粉耗量减少的发展

壳号	L/mm	W/mm	H/mm	钽耗/mg·支$^{-1}$
D	7.3	4.3	2.8	160
C	6.0	3.2	2.5	60
B	3.5	2.8	1.9	12
A	3.2	1.6	1.6	6
P (S)	2.0	1.2	1.2	2
J	1.6	0.8	0.8	1

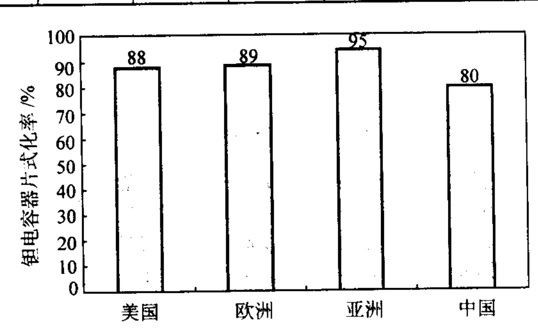


图 10.1-5 2000年钽电容器的片式化率

高比容钽粉国内外均为氟钽酸钾钠还原的方法生产，我国钽粉高比容化的进程，可用宁夏东方有色金属集团研制和生产高比容钽粉的进程来代表（见图10.1-6）。该集团的钽粉已广为日、美、欧洲等地用户所接受，其杂质含量与国外的差别很小，电气性能和物理性能处于同等水平。

（2）电子束熔炼－氢化钽粉

电子束熔炼－氢化钽粉是由电子束熔炼制得的高纯钽锭经氢化制粉工艺处理而得到的钽粉。这种钽粉主要用于生产工作电压高、可靠性要求高的钽电容器，目前仅能适应国内需求。

4.2.3 电容器级钽丝的发展

我国现有宁夏东方有色金属集团、湖南株洲硬质合金集团和江西九江有色金属冶炼厂三家企业可生产电容器级钽丝。

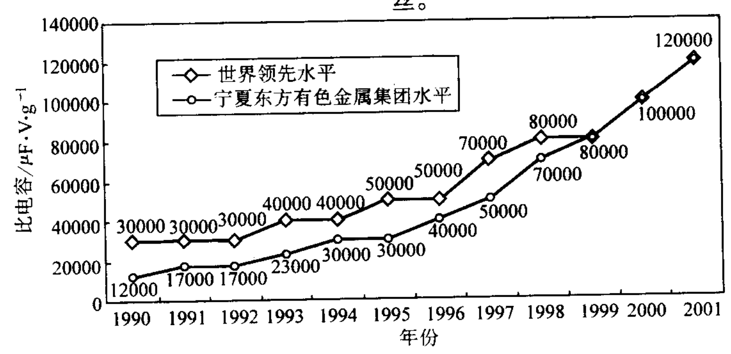


图 10.1-6 1990～2001年世界、宁夏东方有色金属集团电容器级钽粉发展进程

“八五”期间，宁夏东方有色金属集团对钽丝生产进行了重大技术改造，研发了一系列先进技术，引进了一批先进

设备。10余年来，不断提高产品质量、开发细直径产品、扩大生产规模，适应了国内外市场需求。钽丝细径化的发展是其技术进步的一个重要特征，该集团目前可以稳定批量生产和销售 $\phi 0.20 \sim 0.17$ mm 的细径钽丝，研究水平已达到 $\phi 0.10 \sim 0.065$ mm，其钽丝细径化的进程见图10.1-7。

4.3 金属铌产品的发展

长期以来，我国金属铌（铌粉、铌条）是用 Nb_2O_5 碳热还原的工艺生产，工艺设备落后，产量和质量均受局限。近几年来，开发出了真空铝热还原先进工艺，并拥有配套的精炼设备，有利于钽铌及其合金加工材用料的生产。当前我国金属铌的年生产能力为50余吨，可以满足国内铌及铌合金锭、加工材、高温合金、精密合金等材料产业对金属铌的需求。

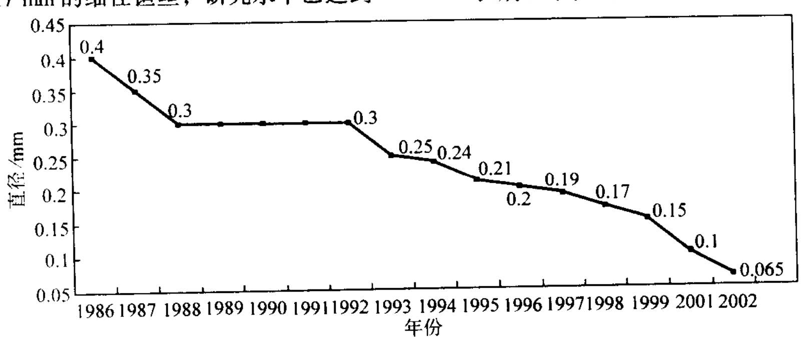


图10.1-7 宁夏东方有色金属集团钽丝细径化进程

4.4 钽铌及其合金加工材的发展

我国钽铌及其合金加工材的生产企业主要有7家：西安西北有色金属研究院、宝鸡有色金属加工厂、宁夏东方有色金属集团、北京有色金属研究总院、株洲硬质合金集团、九江有色金属冶炼厂和沈阳金属研究所。其中，西北有色金属研究院和宝鸡有色金属加工厂实力最强，既生产钽、铌及其合金加工材，又生产其他多种稀有金属及其合金加工材，且是我国铌超导材料的研究开发中心和生产基地。近年来，宁夏东方有色金属集团在钽铌及其合金加工材方面发展迅速，能够生产系列管、棒、线、板、带箔材及其制品，并形成了年产20余吨各类加工产品的生产能力。

4.5 其他钽铌产品的发展

4.5.1 钽铌湿法冶炼产品

我国钽铌湿法冶炼产品主要有氟钽酸钾、氧化钽、氧化铌三个品种，它们主要是用作其他钽铌深加工产品的原料，近十年来有了重大发展，已分别形成了年产1 800 t、210 t、1 100 t的生产能力，在原料供应稳定的情况下，能够满足其他钽铌产品生产的需要，特别是氟钽酸钾能与快速发展的钽粉、钽丝生产相匹配。目前，我国电容器级钽粉、钽丝年生产能力分别达到了300 t、125 t，约需原料氟钽酸钾1 300 t，多年来尚有部分出口。氧化铌的生产能力也较大，可满足铌及铌合金制品的生产需要，并部分作为铌铁生产的原料。

4.5.2 碳化钽

世界每年消费于硬质合金的碳化钽约占钽年消费量的10%，20世纪90年代一般折合金属钽110～120 t。我国1996年用于生产硬质合金的碳化钽10 t、钽铌复合碳化物5 t，合计折金属钽12.6 t，约占世界该项消费量的10%。为了节约钽资源，国内外常用碳化铌或钽铌复合碳化物替代碳化钽。2000年我国碳化钽、碳化铌的年生产能力分别达到了45 t、25 t。

4.5.3 铌酸锂、钽酸锂单晶

1964、1965年美国分别生长出了世界第一根铌酸锂、钽酸锂单晶。接着许多国家对其生长和应用进行了广泛研究，20世纪80年代初，国内外已有工业规模生产和应用，尤其是在声表面波（SAW）领域的应用发展更快。目前，我国有五六家生产铌酸锂、钽酸锂单晶厂家，年生产能力合计10余吨，声表面波用铌酸锂、钽酸锂晶体棒片商品级产品规格已达3 in、4 in，研究水平已达5in。光学级铌酸锂、钽酸锂晶体产品研究工作也取得了较好的进展。

4.5.4 含钽、铌高温合金（超合金）

高温合金特别是含铌或钽高温合金是航空航天工业应用的关键材料。据统计，80%以上的高温合金用于航空发动机，5%～10%用于空间动力系统和运载系统。由于航空航天工业的持续发展，含铌或钽高温合金的需求一直处于旺盛状态。

我国已能生产 TaNb、TaW、NbNi、NbZr、NbW、NbZrHf 等体系的钽铌高温合金，宁夏东方有色金属集团已具备较强的研发技术和装备能力。

4.5.5 铌铁合金

铌铁是高强度低合金钢（HSLA）的重要添加剂，在钢中的用量反映出高强度低合金钢的质量、数量水平。在我国，以粗钢计的平均铌用量才3～4 g/t，只是发达国家的1/10。因此，大力发展高强度低合金钢是我国钢铁工业今后的必由之路，铌铁在钢铁中的应用也将随之增加。

我国由于铌资源缺乏，大多数钽铌冶炼厂家以氧化铌为原料，用铝热还原法生产铌铁，成本高、产量低。铌资源丰富的巴西是直接以高品位的烧绿石为原料生产铌铁，2001年铌铁产量3.14万吨，占世界总产量的80%以上。我国普通铌铁的年生产能力约400 t，但实际年产量为300 t左右，每年需从巴西进口800～1 200 t。

目前，国内尚无厂家正式生产特种钢用真空级铌铁，主要依赖进口。

4.5.6 其他

（1）铌超导材

我国 NbTi、Nb_3Sn 超导材料的研究开发具有相当的实力，不乏水平较高的科研成果，但多年来一直未形成足够规模的生产能力，一个重要的原因是缺乏具有足够规模的应用市场。

（2）钽铌及其合金抗腐蚀材料

我国化学工业规模很大，发展速度也很快，但钽铌及其合金在该领域的应用还很少，我国钽铌工业有一定的钽铌制品加工能力，其市场应用尚待进一步开发。

（3）阴极溅射钽镀层

钽作为阴极溅射靶金属，国内应用尚处初级阶段，而日本每年有10余吨的消费量。

（4）钽铌氧化物陶瓷

我国陶瓷电容器工业与钽电容器工业相似，需要加速发展，以缩小与国外的差距，促进钽铌氧化物在电子陶瓷方面

的应用。

综上所述，钽铌具有一系列优异特性，是电子、钢铁、冶金、化工、航空、航天等高技术领域应用的重要功能性材料，我国已具备了钽铌常规产品生产和新产品研发的能力和基础。近10余年来，我国的钽铌工业取得了重大进步，钽业已居世界第三、铌业也有一定的规模，并正在向深加工工业发展，开发上档次、上水平、具有高附加值和高品质的全系列钽铌产品。伴随着钽铌应用领域技术、经济的发展，我国钽铌金属及其合金材料必将呈现全面、协调和可持续发展的新局面。

编写：何季麟（宁夏东方有色金属集团有限公司）
刘卫国（宁夏东方有色金属集团有限公司）
邓极先（宁夏东方有色金属集团有限公司）

第 2 章 钽铌氧化物、化合物及氧化物晶体

1 钽铌氧化物

钽、铌的正价氧化物是五氧化物（Ta_2O_5、Nb_2O_5）。钽、铌五氧化物为白色或微黄色粉末，由钽铁矿、铌铁矿或其他含钽铌原料经无机酸分解、溶剂萃取提纯和分离、碱中和后再经焙烧而制得。一般有"氢氟酸－硫酸－甲基异丁基酮和氢氟酸－硫酸－仲辛醇"两种生产体系。两种体系各有优缺点，甲基异丁基酮的萃取容量和分离系数大，有利于产品纯度的提高，但价格高、消耗大，氧化物生产成本高；仲辛醇萃取容量和分离系数较小，但价格低、消耗小，在我国南方应用较多。目前，国际上通用的萃取剂是甲基异丁基酮，国内仅宁夏东方有色金属集团使用。

五氧化二钽、五氧化二铌是制取钽铌金属及钽铌碳化物、低价氧化物、钽铌酸盐单晶等化合物的原料，也是光学玻璃和电子陶瓷的重要添加剂。氧化铌在催化剂方面的应用也在不断开拓，其应用方式有两类：一类是以氧化铌与其他氧化物合成的混合氧化物催化剂；另一类是以氧化铌合成的铌化合物、络合物为主的铌基催化剂，其应用涵盖了汽车尾气净化和选择氧化、烃类转化、氢化、脱氢、聚合、光化、电化等许多有机化学反应过程。

1.1 牌号、标准与用途

五氧化二钽的牌号、标准及主要用途见表 10.2-1。
五氧化二铌的牌号、标准及主要用途见表 10.2-2。

表 10.2-1 五氧化二钽的牌号、标准与主要用途

牌 号	标 准	用 途
FTa_2O_5-045	GB/T 10577—1989	制取高纯金属钽及钽酸盐晶体
FTa_2O_5-04		
FTa_2O_5-035		光学玻璃添加剂
FTa_2O_5-1	YS/T 427—2000	制取金属钽及其加工材
FTa_2O_5-2		
FTa_2O_5-3		制取碳化钽

表 10.2-2 五氧化二铌的牌号、标准与主要用途

牌 号	标 准	国外相近牌号		用 途
		日 本	德国（Starck）	
FNb_2O_5-048	代替 GB/T 10578—1989 的 2003 年报批稿		311100	制取高纯金属铌及铌酸盐晶体
FNb_2O_5-045			310000	
FNb_2O_5-04		高纯级	313001	
FNb_2O_5-035		光学玻璃级		光学玻璃添加剂
FNb_2O_5-1	YS/T428—2000	陶瓷级		制取金属铌及铌化合物
FNb_2O_5-2				
FNb_2O_5-3				制取冶金级铌粉
FNb_2O_5-1				普通陶瓷、压电陶瓷和陶瓷电容器原料

1.2 化学成分

五氧化二钽的化学杂质含量见表 10.2-3。
五氧化二铌的化学杂质含量见表 10.2-4。

1.3 物理与化学性质

1.3.1 物理性质

钽、铌五氧化物的一般物理性质见表 10.2-5。

1.3.2 结晶变体

钽、铌五氧化物随煅烧温度的不同，可获得不同的结晶变体，其相变温度见表 10.2-6。

1.3.3 化学性质

五氧化二钽和五氧化二铌能与碱共熔生成钽酸盐和铌酸盐。

五氧化二钽和五氧化二铌能被还原剂（如碳、铝、镁等）还原成金属钽和铌。

五氧化二钽和五氧化二铌不溶于水，也不溶于大多数的酸和碱，但能被氢氟酸和热的过氧酸缓慢溶解。

表 10.2-3 五氧化二钽的化学杂质含量（质量分数） %

杂质元素 \ 牌号	FTa_2O_5-045	FTa_2O_5-04	FTa_2O_5-035	FTa_2O_5-1	FTa_2O_5-2	FTa_2O_5-3
Al≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.002	0.002	0.01
B≤	0.000 1	—	—	—	—	—
Bi≤	0.000 1	—	—	—	—	—
Cr≤	0.000 1	0.000 3	0.001	0.001	0.003	—
Cu≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.002	0.005	—
F≤	0.003	0.007	0.015	0.05	0.1	0.15
Fe≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.004	0.01	0.03
Mn≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	0.001	0.002	0.005
Mo≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.001	0.002	0.005
Nb≤	0.001 5	0.003	0.008	0.003	0.02	0.2
Ni≤	0.000 1	0.000 3	0.001	0.002	0.005	—

续表 10.2-3

杂质元素 \ 牌号	FTa_2O_5-045	FTa_2O_5-04	FTa_2O_5-035	FTa_2O_5-1	FTa_2O_5-2	FTa_2O_5-3
Pb≤	0.000 3	—	—	—	—	—
Si≤	0.000 7	0.001 3	0.005	0.003	0.01	0.02
Sn≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	—	—	—
Ti≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	0.001	0.002	0.005
W≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.001	0.003	—
灼烧损失≤	提供850℃灼烧1 h的实测值			0.2	0.3	0.4

表 10.2-4 五氧化二铌的化学杂质含量（质量分数） %

杂质元素 \ 牌号	FNb_2O_5-048	FNb_2O_5-045	FNb_2O_5-04	FNb_2O_5-035	FNb_2O_5-1	FNb_2O_5-2	FNb_2O_5-3	$FNb_2O_5-1$①
Al≤	0.000 1	0.000 2	0.000 3	0.000 5	0.002	0.002	0.01	0.05
As≤	0.000 01	0.000 05	0.000 1	0.001	—	—	0.005	0.005
B≤	0.000 05	0.000 05	0.000 1	—	—	—	—	—
Bi≤	0.000 05	0.000 1	0.000 2	0.000 3	—	—	—	0.002
Ca≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	—	—	—	—	0.010
Cl≤	0.000 05	0.000 5	0.001	—	—	—		—
Co≤	0.000 01	0.000 05	0.000 1	—	—	—		—
Cr≤	0.000 05	0.000 1	0.000 3	0.000 5	0.002	0.003	—	0.005
Cu≤	0.000 05	0.000 1	0.000 3	0.000 5	0.002	0.005	0.005	0.005
F≤	0.001 5	0.002	0.007	0.01	0.08	0.1	0.15	0.25
Fe≤	0.000 1	0.000 2	0.000 5	0.001	0.005	0.02	0.03	0.04
K≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	—	—	—	—	—
Mg≤	0.000 1	0.000 1	0.000 2	—	—	—		0.005
Mn≤	0.000 05	0.000 1	0.000 2	0.000 5	0.002	0.005	—	0.005
Mo≤	0.000 01	0.000 1	0.000 2	0.000 8	0.002	0.003	—	0.005
Na≤	0.000 1	0.000 3	0.000 5	—	—	—	—	—
Ni≤	0.000 05	0.000 1	0.000 3	0.001	0.002	0.01	0.02	0.04
P≤	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01
Pb≤	0.000 05	0.000 3	0.000 3	0.001	—	—	0.005	0.005
S≤	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01
Sb≤	—	—	—	—	—	—	0.005	0.005
Si≤	0.000 3	0.000 8	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04
Sn≤	0.000 05	0.000 1	0.000 1	0.000 5	—	—	—	0.002
Ta≤	0.000 3	0.000 5	0.001	0.002	0.03	0.08	0.3	0.05
Ti≤	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 5	0.001	0.002	0.005	0.01
V≤	0.000 05	0.000 05	0.000 1	—	—	—	—	—
W≤	0.000 02	0.000 2	0.000 3	0.000 5	0.003	0.005	0.01	0.03
Zr≤	0.000 01	0.000 05	0.000 1	—	—	—	—	0.005
灼烧损失≤	提供850℃灼烧1小时的实测值				0.2	0.3	0.4	0.5

① $FTNb_2O_5-1$ 五氧化二铌的粒度分布为 $D_{50}\leq 2.0\ \mu m$、$D_{100}\leq 10\ \mu m$。

表 10.2-5 钽、铌五氧化物的物理性质

物理性质	Ta_2O_5	Nb_2O_5
颜色	白色	白色或微黄
密度/$g \cdot cm^{-3}$	8.71	4.55
熔点/℃	1 870	1 512
介电常数（ε）	26	41
生成热（ΔH）/$MJ \cdot mol^{-1}$	2.043	1.903
生成自由能（ΔF）/$MJ \cdot mol^{-1}$	1.896～1.909	1.768
熵（S_{298}）/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	142.96	137.1
熔化潜热/$J \cdot mol^{-1}$	—	102.79
熔化熵/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	—	57.56
液体热容/$J \cdot mol^{-1}$	—	242.02

表 10.2-6 钽、铌五氧化物的相变温度

结晶变体	Ta_2O_5		Nb_2O_5		
	$\alpha-Ta_2O_5$	$\beta-Ta_2O_5$	$\alpha-Nb_2O_5$	$\beta-Nb_2O_5$	$\gamma-Nb_2O_5$
相变温度/℃	<1 320	>1 320	<950	1 000～1 150	>1 200

2 钽铌化合物

2.1 氟钽酸钾

氟钽酸钾（K_2TaF_7）为半透明的细针状或粒状单斜晶体，由钽铁矿等经无机酸分解、溶剂萃取法提纯和分离、与钾盐合成结晶而制得。是钠还原制取钽粉及其他钽金属的原料。

由于各生产厂商的技术进步，我国氟钽酸钾的产品质量达到了很高的水平，检测的主要杂质元素由过去的9个增加到现在的13个，控制标准由过去的≤0.003～0.005%到现在的≤0.001～0.002%。与世界先进水平相比，除碳和硅略有差距外，其余杂质元素的水平均与世界先进水平相当，钨与水分的含量则优于世界先进水平。

2.1.1 化学成分

氟钽酸钾中五氧化二钽含量为55.5%～56.5%，其他化学杂质含量见表10.2-7。

表 10.2-7 氟钽酸钾的其他化学杂质含量（质量分数） %

牌号	Nb≤	H_2O≤	C≤	Ca≤	Cr≤	Cu≤	Fe≤
FK_2TaF_7-1	0.002	0.03	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
FK_2TaF_7-2	0.002	0.03	0.003 0	0.001	0.001	0.001	0.001
牌号	Mg≤	Mo≤	Ni≤	Pb≤	Si≤	Ti≤	W≤
FK_2TaF_7-1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
FK_2TaF_7-2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001

2.1.2 物理与化学性质

（1）物理性质

密度：5.24 g/cm^3。 熔点：760℃±10℃。

性状：细针状或粒状半透明的白色晶体，属单斜晶系。

（2）化学性质

在常温下的干燥空气中稳定，在湿热空气中发生水解。

在沸水中水解生成不溶性化合物$2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$。

在氢氟酸溶液中，溶解度随温度的升高而增大。

2.2 氟铌酸钾

氟铌酸钾（K_2NbF_7）为白色单斜晶体。由铌铁矿等经无机酸分解、溶剂萃取法提纯和分离、与钾盐合成结晶而制得，是钠还原制取铌粉及其他铌金属的原料。

2.2.1 化学成分

氟铌酸钾中的五氧化二铌含量为46.5%～48.0%，其他化学杂质含量见表10.2-8。

表 10.2-8 氟铌酸钾的其他化学杂质含量（质量分数） %

化学成分	Al≤	C≤	Ca≤	Cu≤	Cr≤	Fe≤
典型值	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001
化学成分	Mg≤	Mn≤	Mo≤	Ni≤	Pb≤	Ta≤
典型值	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.025

2.2.2 物理与化学性质

（1）物理性质

性状：细单斜晶体

密度：3.21 g/cm^3。

（2）化学性质

在湿热空气中水解生成K_2NbOF_5。

在水中的溶解度随温度升高而增大。

当溶液中氢氟酸浓度小于7%时，生成$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$。

2.3 钽铌氢氧化物

用氨水中和钽铌酸溶液、用酸处理碱金属钽铌酸盐及钽铌的卤化物水解，均能生成钽铌的氢氧化物，其性状为白色粉末。氢氧化钽的分子式为Ta（OH）$_5$。典型的氢氧化铌分子式为Nb（OH）$_5$，但随着反应过程酸度等条件的改变，可生成低价态的氢氧化铌Nb（OH）$_X$。

钽铌氢氧化物是生产钽铌氧化物的中间产品，也可用来合成钽铌的其他化合物。用氢氧化物代替氧化物制取钽铌的其他化合物，可以简化反应过程、降低生产成本。

2.3.1 化学成分

氢氧化钽的化学杂质含量见表10.2-9。

氢氧化铌的化学杂质含量见表10.2-10。

表 10.2-9 氢氧化钽的化学杂质含量（质量分数） %

杂质元素	Al≤	Cr≤	Cu≤	Fe≤	Mn≤	Mo≤	Nb≤
高纯Ta（OH）$_5$	0.000 5	0.000 3	0.000 5	0.000 5	0.000 3	0.000 5	0.003
普通Ta（OH）$_5$	0.002	0.001	0.002	0.004	0.001	0.001	0.003
杂质元素	Ni≤	Si≤	Sn≤	Ti≤	W≤	F≤	
高纯Ta（OH）$_5$	0.000 3	0.001 3	0.000 3	0.000 3	0.000 5	0.1	
普通Ta（OH）$_5$	0.002	0.003		0.001	0.001	0.5	

表 10.2-10　氢氧化铌的化学杂质含量（质量分数）　%

杂质元素	Al≤	As≤	B≤	Bi≤	Ca≤	Co≤	Cr≤	Cu≤	Fe≤	K≤	Mg≤	Mn≤
高纯 $Nb(OH)_5$	0.000 3	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0.000 5	0.000 1	0.000 2	0.000 3	0.000 3	0.000 5	0.000 2	0.000 1
普通 $Nb(OH)_5$	0.002						0.003	0.005	0.02			0.005
杂质元素	Mo≤	Na≤	Ni≤	Pb≤	Si≤	Sn≤	Ta≤	Ti≤	V≤	W≤	Zr≤	F≤
高纯 $Nb(OH)_5$	0.000 3	0.000 5	0.000 2	0.000 3	0.000 7	0.000 1	0.001 5	0.000 1	0.000 1	0.000 3	0.000 1	0.2
普通 $Nb(OH)_5$	0.003		0.01		0.01		0.08	0.002		0.005		1.0

2.3.2 化学性质

氢氧化钽不溶于水、盐酸和硫酸。氢氧化铌微溶于水、稀盐酸和稀硫酸，在浓盐酸和浓硫酸中有一定的溶解度，但在稀释时又重新析出氢氧化物沉淀。

钽、铌的氢氧化物溶于氢氟酸和钾碱溶液，生成氟钽酸、氟铌酸（或氟氧铌酸）和可溶性的钽酸钾、铌酸钾。

钽、铌的氢氧化物与草酸、酒石酸等有机酸作用生成可溶性的络合物。

氢氧化钽在450℃以上、氢氧化铌在400℃以上能完全脱除结晶水。

2.4 钽铌低价氧化物

钽、铌的低价氧化物一般是由其五氧化物用氢或碳还原而获得。主要的低价氧化物有二氧化钽、二氧化铌、一氧化铌和氧化二铌等。

2.4.1 物理性质

低价氧化铌的物理性质见表 10.2-11。

表 10.2-11　低价氧化铌的物理性质

物理性质	NbO	NbO_2	物理性质	NbO	NbO_2
熔点/℃	1 935	2 073	生成热（ΔH）/$kJ \cdot mol^{-1}$	799.3	408.2
密度/$g \cdot cm^{-3}$	7.3	5.9	熵（S_{298}）/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	54.4	48.2
分子体积/$cm^3 \cdot mol^{-1}$	15	20.5			

2.4.2 化学性质

钽、铌的低价氧化物，不溶于水和一般的酸，在冷态下不与氧化剂作用，但加热时性质不稳定。在空气中加热转变为五氧化物，具有较强的还原性，能被氢、碳、铝等还原剂还原。

2.5 草酸铌

草酸铌（$H[NbO(C_2O_4)_2]$），白色结晶性粉末，对呼吸系统有刺激性，由铌酸溶解于草酸溶液后结晶、烘干而制得，具有生产成本低、效率高、污染小等特点，是石化行业和其他有机化学工业的经济、环保型催化剂。

2.5.1 化学成分

灼烧余量67%～85%。草酸铌的其他化学杂质含量见表 10.2-12。

表 10.2-12　草酸铌的其他化学杂质含量（质量分数）　%

Al≤	As≤	Bi≤	Ca≤	Cr≤	Cu≤	Fe≤	Mg≤	Mn≤
0.002	0.002	0.001	0.008	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
Mo≤	Ni≤	Pb≤	Sb≤	Si≤	Sn≤	Ta≤	Ti≤	Zr≤
0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001	0.05	0.001	0.001

2.5.2 化学性质

在空气中加热到150℃开始脱除结晶水，250℃以上开始分解，释放出二氧化碳而转变为五氧化二铌，600℃可完全转化。

溶于水、氢氟酸、盐酸，微溶于硫酸。不溶于硝酸和氢氧化钠、氢氧化钾。

不同浓度的草酸与铌酸反应，可生成 $NbO(OH)C_2O_4$、$H[NbO(C_2O_4)_2]$、$H_3[NbO(C_2O_4)_3]$ 等不同结构的草酸铌。

2.6 钽铌卤化物

钽、铌与卤族元素能生成多种价态的化合物，主要用作有机化工的聚合、烃化、氯化、异构化、还原、氟化等过程的催化剂。

2.6.1 钽铌氟化物

钽铌氟化物主要有五氟化钽和五氟化铌，它们具有很强的吸湿性。在稀氢氟酸溶液中，五氟化钽溶解而不水解。在氢氟酸浓度低于7%时，五氟化铌溶解后发生水解生成氟氧化铌和相应的氟氧铌酸。钽铌的五氟化物在水中的溶解度随温度升高和加入氢氟酸量增加而增大，但有钾盐存在时其溶解度减小。钽铌氟化物的物理性质见表 10.2-13。

表 10.2-13　钽铌氟化物的物理性质

性质	TaF_5	NbF_5	性质	TaF_5	NbF_5
性状	白色结晶	白色结晶	在熔点下的电阻率/$10^6 \Omega \cdot cm$	15.6	16.3
熔点/℃	95.1	78.9～80.0	蒸发热/$kJ \cdot mol^{-1}$	54.4	54
沸点/℃	229.2～233.3	234.9	熔化热/$kJ \cdot mol^{-1}$		36
密度/$g \cdot cm^{-3}$	4.74	3.29	活化能/$kJ \cdot mol^{-1}$	28	33.9

2.6.2 钽铌氯化物

钽、铌除高价氯化物五氯化钽和五氯化铌外，还有低价氯化物四氯化钽、四氯化铌、三氯化钽、三氯化铌和二氯化钽等。钽铌的氯化物都是易挥发物。五氯化物易吸潮而发生水解，五氯化铌水解首先生成氯氧化铌，然后转变为铌酸，而五氯化钽水解则直接生成钽酸。五氯化物易被铝、氢等还原剂还原生成低价氯化物，低价氯化物在高温下能发生歧化反应而生成金属和五氯化物。生成中间氯化物的氯化法是钽铌冶金很有前途的一种工艺方法。钽铌五氯化物的物理性质见表 10.2-14。

表 10.2-14 钽铌五氯化物的物理性质

性 质	$TaCl_5$	$NbCl_5$	性 质	$TaCl_5$	$NbCl_5$
性状	白或浅黄色晶体	黄色晶体	磁化率/%	0.39	
熔点/℃	220	209.5	介电常数（ε）	2.633	
沸点/℃	233～239	254.0	蒸发热/$kJ \cdot mol^{-1}$	56.9	54.85
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.68	2.77	熔化热/$kJ \cdot mol^{-1}$		28.9
在熔点下的电阻率/$10^6 \cdot \Omega \cdot cm$	0.3	0.22	活化能/$kJ \cdot mol^{-1}$		797.6

2.6.3 钽铌溴化物和碘化物

五溴化钽溶于水，在真空中蒸发性质稳定，不分解。五碘化钽能升华，在湿空气中易水解。钽铌的溴化物和碘化物的物理性质见表 10.2-15。

表 10.2-15 钽铌溴化物和碘化物的物理性质

性 质	$TaBr_5$	$NbBr_5$	TaI_5
性状	橙黄晶体	红色晶体	黑色晶体
熔点/℃	280	265.5	496
沸点/℃	348.8	261.6±0.1	543
蒸发热/$kJ \cdot mol^{-1}$	62.4		82.5

2.7 钽铌碳化物

2.7.1 碳化钽

钽与碳在高温下直接反应生成稳定的碳化钽（TaC），它是硬质合金重要的添加剂。

（1）牌号、特点与应用

碳化钽粉的牌号、特点与应用见表 10.2-16。

表 10.2-16 碳化钽粉的牌号、特点与应用

牌号	特点与应用
FTaC－1	碳化钽为深棕色或黄褐色结晶粉末，对化学试剂有较好的稳定性，是良好的强化剂，属难熔的坚硬的化合物，广泛用于硬质合金添加剂。也可作为模具和抗氧化涂层的原料。TaC－石墨复合材料能耐3 740℃的高温，可用于高速钻头、弹头和宇宙飞船的前缘等领域
FTaC－2	
FTaC－3	

（2）化学成分

碳化钽粉的化学成分见表 10.2-17。

（3）物理性质

碳化钽粉的物理性质见表 10.2-18。

（4）化学性质

碳化钽粉不溶于各种酸（氢氟酸和硝酸的混合酸除外），在空气中加热到 1 000～1 100℃时不易氧化，在氮或氨的作用下易生成氮化物。

2.7.2 碳化铌

（1）牌号、特点与应用

碳化铌粉（NbC）的牌号、特点与应用见表 10.2-19。

（2）化学成分

表 10.2-17 碳化钽粉的化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/%≤												标准
	Ta（Nb）C	Nb	C_T	C_F	Fe	Si	Al	Ti	O	N	Na	Ca	
FTaC－1	≥99.5	0.30	≥6.20	0.10	0.06	0.015	0.01	0.01	0.15	0.025	0.015	0.015	GB/T 7708—1987
FTaC－2	>99.0	1.0	≥6.20	0.15	0.12	0.02	0.01	0.02	0.20	0.05	0.02	0.02	
FTaC－3	>99.0	5.0	≥6.25	0.20	0.20	0.02	0.02	0.02	0.30	0.05	0.02	0.02	

注：1. 各牌号碳化钽粉按平均费氏粒径分为 A、B 两级，A 级≤3.0 μm、B 级≤6.0 μm。
2. 碳化钽应无肉眼可见的夹杂物。
3. C_T－总碳，C_F－游离碳。

表 10.2-18 碳化钽粉的物理性质

性质	TaC	性质	TaC	性质	TaC
熔点/℃	3 875～4 150	热导率/$W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	0.221 9	密度/$g \cdot cm^{-3}$	14～14.5
沸点/℃	5 500	显微硬度（50 g）/Pa	（1 800～1 952）×10^7	莫氏硬度	9
晶体结构/nm	面心立方 $a=0.445\ 5$	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	8.2	电阻率/$\mu\Omega \cdot cm$	30（20℃）
弹性模量/Pa	295.0	生成热（ΔH_{298}）/$kJ \cdot mol^{-1}$	－267		0.2×10^{-4}（3 500℃）

表 10.2-19 碳化铌粉的牌号、特点与应用

牌号	特 点 与 应 用
NC－1	碳化铌为灰褐色粉末，对化学试剂有较好的稳定性，熔点高，作为碳化钽的部分替代品，广泛用作硬质合金添加剂
NC－2	

碳化铌粉的化学成分见表 10.2-20。

表 10.2-20 碳化铌粉的化学成分（质量分数） %

牌号	C_T≥	C_F≤	N≤	O≤	Ta≤	Si≤	Fe≤	Al≤	Cu≤	W≤	Mo≤	Ti≤	Zr≤	标准
NC－1	11.0	0.10	0.05	0.20	0.5	0.04	0.1	0.02	0.01	—	—	—	—	Q/NSL016－9
NC－2	10.0	0.3	0.05	0.30	0.25	0.05	0.1	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	

注：1. 各牌号碳化铌粉平均费氏粒径≤6.0 μm、粒度－100 目。
2. 碳化铌应无肉眼可见的夹杂物。

（3）物理性质

碳化铌粉的物理性质见表 10.2-21。

表 10.2-21　碳化铌粉的物理性质

性质	NbC	性质	NbC	性质	NbC
熔点/℃	2 500	沸点/℃	4 300	显微硬度（50 g）/MPa	2.42
晶体结构/Å	面心立方（a=4.461）	电阻率/μΩ·cm	74～150（20℃）	热导率/$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$	0.142 4
密度/$g\cdot cm^{-3}$	7.82		254（250℃）	生成热（ΔH_{298}）/$kJ\cdot mol^{-1}$	-140.7

2.7.3　钽铌复合碳化物

（1）牌号、特点与应用

钽铌复合碳化物（Ta、Nb）C 的牌号、特点与应用见表 10.2-22。

表 10.2-22　钽铌复合碳化物粉的牌号、特点与应用

牌　号	特　点　与　应　用
TNC－1、TNC－2、TNC－3、TNC－4、TNC－5、TNC－6、TNC－7、TNC－8、TNC－9、TNC－10、TNC－11	钽铌复合碳化物产品是不同比例 TaC 与 NbC 的混合物，外观呈褐色，因其 TaC 和 NbC 的含量不同而略有差异。（Ta、Nb）C 是用不同钽、铌含量的原料在高温下与碳反应而生成，亦可用 TaC 和 NbC 调配而制成。TaC 用作硬质合金的添加剂，性能优于 NbC，为了节约钽原料，国内外常用性能介于二者之间的（Ta、Nb）C 代替 TaC

（2）化学成分

钽铌复合碳化物的化学成分见表 10.2-23。

表 10.2-23　钽铌复合碳化物的化学成分（质量分数）　%

牌号	Ta≥	Nb≤	C_T≥	C_F≤	Fe≤	Si≤	Al≤	Ti≤	O≤	N≤
TNC－1	84	9.2	6.7	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－2	79	14	6.9	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－3	74	18.5	7.2	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－4	69.5	23	7.4	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－5	65	27	7.7	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－6	60.5	31.5	7.9	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－7	56	36	8.1	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－8	46.5	45	8.7	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－9	37	54	9.2	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－10	27.5	63	9.7	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06
TNC－11	18	72	10.2	0.15	0.10	0.015	0.015	0.015	0.23	0.06

注：1. 各牌号钽铌复合碳化物的平均费氏粒径≤3.0 μm。
　　2. 产品应无肉眼可见的夹杂物。

2.7.4　国外钽铌碳化物及复合碳化物

（1）德国斯塔克公司（Starck）

Starck 公司的钽铌碳化物与复合碳化物的化学成分见表 10.2-24。

表 10.2-24　Starck 公司钽铌碳化物与复合碳化物的化学成分（质量分数）　%

名称	组分	Ta	Nb	C_T	C_F	$C_{化}$	Ti	Fe	Si	Ca	Na	O	N	氯化残渣
碳化钽	TaC=99	93.4	0.3	6.23	0.05	6.18	0.05	0.06	0.02	0.01	0.01	0.12	0.02	0.04
碳化铌	NbC=99	0.2	88.5	11.2	0.08	11.12	0.1	0.08	0.3	0.01	0.01	0.18	0.08	0.04
钽铌复合碳化物	TaC:NbC=90:10	84.1	9.1	6.72	0.07	6.65	0.07	0.06	0.02	0.01	0.01	0.14	0.04	0.05
	TaC:NbC=80:20	71.8	20.5	7.41	0.08	7.33	0.2	0.06	0.03	0.04	0.02	0.15	0.07	0.06
	TaC:NbC=60:40	56.5	34.3	8.19	0.11	8.08	0.8	0.09	0.03	0.04	0.02	0.16	0.12	0.06
	TaC:NbC=50:50	42.3	48.9	8.9	0.15	8.75	2.55	0.15	0.05	0.04	0.03	0.16	0.12	0.06

注：1. 平均费氏粒径：A 级 3～6 μm、B 级 2～3 μm、C 级≤2 μm、新品级≤1 μm。
　　2. $C_{化}$－化合碳。

（2）日本三井金属矿业公司

三井金属矿业公司碳化钽、碳化铌化学成分见表 10.2-25。

表 10.2-25　日本三井金属矿业公司碳化钽、碳化铌化学成分（质量分数）　%

名称	级别	TaC	NbC	Ta	Nb	Fe	Si	Al	Ti	O	N	C_T	C_F
碳化钽	一级	>99.5			<0.5	<0.2	<0.05	<0.02	<0.05	<0.3	<0.05	>6.17	<0.15
碳化钽	二级	Ta（Nb）C>99.5			5～15	<0.2	<0.05	<0.02	<0.05	<0.3	<0.05	>6.33	<0.15
碳化铌			>99.0	<1.0		<0.2	<0.05	<0.02	<0.05	<0.3	<0.05	>11.1	<0.25

注：平均费氏粒径小于 3.0 μm 或 1.5 μm。

2.8　钽铌氮化物

2.8.1　钽氮化物

钽可形成三种氮化物（TaN、Ta_2N 和 Ta_3N_5）。氮化钽不溶于硝酸、氢氟酸和硫酸，但溶于热的碱性溶液并放出氨和氮气。氮化钽在空气中加热可生成氧化物，并释放出氮气。

（1）物理性质

氮化钽的物理性质见表 10.2-26。

表 10.2-26 氮化钽的物理性质

性质	TaN
熔点/℃	2 980 ~ 3 090
密度/$g \cdot cm^{-3}$	14.4
晶体结构/nm	立方，$a = 0.518\ 1$、$c = 0.290\ 2$
莫氏硬度	8
生成热（ΔH_{298}）/$kJ \cdot mol^{-1}$	-243.3
显微硬度（50 g）/GPa	32.36
电阻率/$\mu\Omega \cdot cm$	103 ~ 135（20℃）

（2）化学性质

氮化钽的化学性质见表 10.2-27。

表 10.2-27 氮化钽的化学性质

分解压/Pa	133.3	13.3	1.33	0.133
温度/℃	1 921	1 746	1 599	1 460

2.8.2 铌氮化物

铌可形成二种氮化物（NbN、Nb_2N）。含 13.1% N 的氮化物粉呈微黄的灰白色，能耐硫酸、硝酸、盐酸和沸腾王水的腐蚀。氮化铌的物理性质见表 10.2-28。

表 10.2-28 氮化铌的物理性质

性质	NbN
熔点/℃	2 050 ~ 2 320
密度/$g \cdot cm^{-3}$	8.4
晶体结构/Å	NaCl 型，$a = 0.437$
莫氏硬度	8
电阻率（20℃）/$\mu\Omega \cdot cm$	200 ~ 450
生成热（ΔH_{298}）/$kJ \cdot mol^{-1}$	-247

3 钽铌氧化物晶体

钽铌氧化物晶体品种很多，本节仅介绍生产、应用、研究较多的几种晶体：钽酸锂（LT）、铌酸锂（LN）、铌酸钾（KN）、铌酸钡钠（BNN）和铌酸锶钡（SBN），这些晶体一般都是用提拉法（Czochralski）生长。结构上的差异导致它们的性能和用途各不相同。由于它们或具有优良的压电性能或具有优良的光学性能或两者兼备（如 LN、LT），现已广泛用于制作各种声表面波（SAW）器件或光学器件，如用于制作滤波器、振荡器、换能器、延迟线；电光调制器、激光倍频器、参量振荡器、光集成电路，光存储器、红外探测器等。这些元器件在压电或电光等现代高科技领域中可得到广泛应用。随着科学技术的发展，钽铌氧化物晶体在光学领域正朝以下两个方面发展：一是通过掺杂，改进晶体的性能，例如生长掺 Mg 或近化学计量比的 LN 晶体以提高其抗光损伤能力；二是研究开发多元系晶体（如三元系晶体 BNN、SBN 等），以改进晶体的某些性能。

3.1 品种、特点与应用

钽铌氧化物晶体的品种、特点与应用见表 10.2-29。

表 10.2-29 钽铌氧化物晶体的品种、特点与应用

晶体	特　点	应　用
钽酸锂	钽酸锂晶体是一种良好的压电、铁电和电光晶体，具有机电耦合系数大、声表面波温度系数小、声学传输损耗低、居里温度较高、化学稳定性好、电光系数大、易于生长出大直径晶体等特点	适用于制作有可靠性要求的声表面波器件、电光调制器、红外探测器以及高频高温换能器等
铌酸锂	铌酸锂晶体是一种综合性能优良的压电、铁电和光学晶体，具有较高的机电耦合系数和较低的传输损耗，居里温度高、化学稳定性好，有很好的一次光电效应、光弹效应和非线性光学效应，容易生长出大直径晶体。纯铌酸锂晶体抗光损伤能力较差，但可以通过掺杂改进抗光损伤能力	已广泛用于制作声表面波器件、激光调制器、Q开关、光波导器件、激光倍频器、光参量振荡器，在全息存储、红外探测、超声换能等方面也可应用
铌酸钾	铌酸钾晶体具有大的非线性光学效应，能实现最佳相位匹配，变换效率高，有大的一次光电效应和优良的光折变性能。但晶体生长和加工技术难度较大	主要用作激光倍频材料，还可用于电光调制，图像信息处理等
铌酸钡钠	铌酸钡钠晶体具有机电耦合系数高、介电常数低、非线性光学效应好、抗光损伤能力强等特点，能实现最佳相位匹配	主要用作激光倍频器、光参量振荡器等
铌酸锶钡	铌酸锶钡晶体具有很高的一次电光效应和热释电效应，半波电压低、不潮解、比热容小，有良好的光折变性能，光学性能随 Sr/Ba 变化而变化	可用于制作电光调制器、光存储器、红外热电探测器等

3.2 结构性能

钽铌氧化物晶体的结构性能见表 10.2-30。

表 10.2-30 钽铌氧化物晶体的结构性能

性能 \ 晶体	钽酸锂	铌酸锂	铌酸钾	铌酸钡钠	铌酸锶钡
分子式	$LiTaO_3$	$LiNbO_3$	$KNbO_3$	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$（$x = 0.2 \sim 0.8$）
简写符号	LT	LN	KN	BNN	SBN
相对分子质量	235.84	147.85	180.01	1 002.15	381.85（$x = 0.25$）
晶系	三方	三方	正交（室温）	正交（室温）	四方（$x = 0.25$）
点群	3 m	3 m	2 mm	2 mm	4 mm（$x = 0.25$）
晶格常数/Å	$a = b = c = 5.474\ 0$ $\alpha = \beta = \gamma = 56°10.5'$ $a_H = 5.154\ 3$ $C_H = 13.783\ 5$	$a = b = c = 5.494\ 4$ $\alpha = \beta = \gamma = 55°52'$ $a_H = 5.148\ 3$ $C_H = 13.863\ 1$	$a = 5.689\ 6$ $b = 3.969\ 2$ $c = 5.725\ 6$	$a = 17.626$ $b = 17.592$ $c = 7.995$	$a = 12.430$ $c = 3.941$ （$x = 0.25$）

3.3 物理与化学性质

钽铌氧化物晶体的物理与化学性质见表 10.2-31。

表 10.2-31　钽铌氧化物晶体的物理与化学性质

性能＼晶体	钽酸锂	铌酸锂	铌酸钾	铌酸钡钠	铌酸锶钡（$x=0.25$）
熔点/℃	1 650	1 253		1 450	1 500
密度/g·cm^{-3}	7.45	4.64	4.62（25℃） 4.605（215℃）	5.407 6	5.39
莫氏硬度	5.5	5	5		5.5
居里温度（T_c）/℃	610	1 142	435	560	60～250℃之间随 Sr/Ba 变化而变化
线胀系数（0～110℃）	$\alpha_a=16.1\times10^{-6}$/℃ $\alpha_c=4.1\times10^{-6}$/℃	$\alpha_a=15.4\times10^{-6}$/℃ $\alpha_c=7.5\times10^{-6}$/℃	$\alpha_a=5.01\times10^{-6}$/℃ $\alpha_b=1.41\times10^{-5}$/℃ $\alpha_c=5.01\times10^{-7}$/℃		
比热容/J·mol^{-1}·K^{-1}	100	89			
电阻率/Ω·cm	≈1×10^{13}	5×10^{8}（400℃）			
化学性质	不溶于水，室温时不溶于单独无机酸	不溶于水，室温时不溶于单独无机酸			
备注			从高温到低温经历三次相变，立方 $\xrightarrow{435℃}$ 四方 $\xrightarrow{225℃}$ 正交 $\xrightarrow{-10℃}$ 三方		x 可在 0.2～0.8 之间调节，物性也相应改变

3.4　压电性能

3.4.1　弹性系数

钽铌氧化物晶体的弹性系数见表 10.2-32。

3.4.2　压电常数

钽铌氧化物晶体的压电常数见表 10.2-33。

表 10.2-32　钽铌氧化物晶体的弹性系数

弹性系数	符号	单位	钽酸锂	铌酸锂	铌酸钡钠	铌酸锶钡（$x=0.5$）
短路弹性刚度系数	C_{11}^E	10^{11} N/m^2	2.33	2.03	2.39	2.42
	C_{12}^E		0.47	0.53	1.04	0.894
	C_{13}^E		0.80	0.75	0.50	0.608
	C_{14}^E		-0.11	0.09		
	C_{22}^E				2.47	
	C_{23}^E				0.52	
	C_{33}^E		2.75	2.45	1.35	1.34
	C_{44}^E		0.94	0.60	0.65	
	C_{55}^E				0.66	
	C_{66}^E		0.93	0.75	0.76	
短路弹性柔顺常数	S_{11}^E	10^{-12} m^2/N	4.87	5.78	5.30	5.08
	S_{12}^E		-0.58	-1.01	-1.98	-1.46
	S_{13}^E		-1.25	-1.47	-1.20	
	S_{14}^E		0.64	-1.02		
	S_{22}^E				5.14	
	S_{23}^E				-1.25	
	S_{33}^E		4.36	5.02	8.33	
	S_{44}^E		10.8	17.0	15.4	
	S_{55}^E				15.2	
	S_{66}^E		10.9	13.6	13.2	

弹性系数	符号	单位	钽酸锂	铌酸锂	铌酸锶钡（$x=0.5$）
开路弹性刚度系数	C_{11}^D	10^{11} N/m^2	2.39	2.19	
	C_{12}^D		0.41	0.37	
	C_{13}^D		0.80	0.76	
	C_{14}^D		-0.22	-0.15	
	C_{33}^D		2.84	2.52	1.76
	C_{44}^D		1.13	0.95	
	C_{66}^D		0.99	0.91	
开路弹性柔顺常数	S_{11}^D	10^{-12} m^2/N	4.76	5.20	
	S_{12}^D		-0.50	-0.44	
	S_{13}^D		-1.20	-1.45	
	S_{14}^D		1.02	0.87	
	S_{33}^D		4.19	4.89	6.41
	S_{44}^D		9.3	10.8	
	S_{66}^D		10.5	11.3	

表 10.2-33　钽铌氧化物晶体的压电常数

压电常数	符号	单位	钽酸锂	铌酸锂	铌酸钡钠	铌酸锶钡（$x=0.5$）
压电应力常数	e_{15}	C/m^2	2.6	3.7	2.8	
	e_{22}		1.6	2.5		
	e_{24}				3.4	
	e_{31}		0.0	0.2	-0.4	-0.78
	e_{32}				-0.3	
	e_{33}		1.9	1.3	4.3	10.3
压电应变常数	d_{15}	10^{-11} C/N	2.6	6.8	4.2	
	d_{22}		0.7	2.1		
	d_{24}				5.2	
	d_{31}		-0.2	-0.1	-0.7	-199
	d_{32}				-0.6	
	d_{33}		0.8	0.6	3.7	954
压电电压常数	g_{15}	10^{-2} m^2/C	5.8	9.1		
	g_{22}		1.5	2.8		
	g_{31}		-0.6	-0.4		
	g_{33}		2.1	2.3		
压电刚度常数	h_{15}	10^9 N/C	7.2	9.5		
	h_{22}		4.3	6.4		
	h_{31}		0.0	0.8		
	h_{33}		5.0	5.1		

3.4.3　介电常数

钽铌氧化物晶体的介电常数见表 10.2-34。

表 10.2-34　钽铌氧化物晶体的介电常数

介电常数	符号	单位	钽酸锂	铌酸锂	铌酸钡钠	铌酸锶钡
自由介电常数	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	无单位	45	30	51（30℃） 48 000（560℃）	3400（$x=0.25$） 450（$x=0.5$）
	$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$		51	84	246（30℃） 191（560℃）	
夹持介电常数	$\varepsilon_{33}^{S}/\varepsilon_0$		43	29		
	$\varepsilon_{11}^{S}/\varepsilon_0$		41	44		
自由介电隔离率	β_{11}^{T}	10^9 m/F		1.34		
	β_{33}^{T}			3.8		
夹持介电隔离率	β_{11}^{S}			2.6		
	β_{33}^{S}			3.9		

3.5　光学性能

钽铌氧化物晶体的光学性能见表 10.2-35。

3.6　工艺性能

3.6.1　不同切向的声学性能

表 10.2-35　钽铌氧化物晶体的光学性能（室温，0.633 μm）

晶　体	一次电光系数/10^{-12}·m·V^{-1}（T表示恒应力，S表示恒应变）	半波电压 V_π/kV	折射率	介电常数	透过波段（λ）/μm
铌酸锂	$\gamma_{33}^{T}=32.2$、$\gamma_{13}^{T}=10$ $\gamma_{22}^{T}=6.7$、$\gamma_{51}^{T}=32$、$\gamma_{c}^{T}=19$ $\gamma_{33}^{S}=30.8$、$\gamma_{13}^{S}=8.6$ $\gamma_{22}^{S}=3.4$、$\gamma_{51}^{S}=28$、$\gamma_{c}^{S}=21$	2.8（$E//X_3$）	$n_o=2.27$ $n_e=2.19$	$K_3^T=32$ $K_3^S=28$ $K_1^T=78$ $K_1^S=43$	0.4～5.0
钽酸锂	$\gamma_{c}^{T}=22$、$\gamma_{33}^{S}=30.3$、$\gamma_{13}^{S}=7$， $\gamma_{22}^{S}\approx1$、$\gamma_{51}^{S}=20$、$\gamma_{c}^{S}=24$	2.7（$E//X_3$）	$n_o=2.18$ $n_e=2.19$	$K_3^T=45$ $K_3^S=43$ $K_1^T=51$ $K_1^S=41$	0.9～2.9 3.2～4.0
铌酸锶钡（$x=0.25$）	$r_{33}^{T}=1\,340$、$r_{51}^{T}=42$、$r_{13}^{T}=67$ $\gamma_{c}^{T}=1\,410$、$\gamma_{c}^{S}=1\,090$	0.037（$E//X_3$）	$n_o=2.31$ $n_e=2.30$	$K_3=3\,400$（15 MHz）	
铌酸钡钠	$\gamma_{33}^{T}=48$、$\gamma_{13}^{T}=15$、$\gamma_{23}^{T}=13$ $\gamma_{42}^{T}=92$、$\gamma_{51}^{T}=90$、$\gamma_{c}^{T}=34$ $\gamma_{33}^{S}=29$、$\gamma_{13}^{S}=7$、$\gamma_{23}^{S}=8$ $\gamma_{42}^{S}=75$、$\gamma_{51}^{S}=88$	1.72 （$E//X_3$、光$//X_2$） 1.57 （$E//X_3$、光$//X_1$）	$n_1=2.33$ $n_2=2.32$ $n_3=2.22$	$K_3^T=51$ $K_3^S=32$ $K_2^T=247$ $K_2^S=227$ $K_1^T=235$ $K_1^S=222$	0.4～5.0

晶体	透过波段（λ）/μm	波长 λ/μm	折射率		非线性光学系数 /10^{-9}·cm·dyn$^{-1/2}$	相位匹配角 θ	损伤阈值/W·cm^{-2}（τ_p为脉塞）
			n_0	n_e			
铌酸锂	0.4～5.0	0.532 1.064	2.323 0 2.232 2	2.234 1 2.156 0	$d_{15}=13\pm0.7$ $d_{22}=6.6\pm0.6$	90°（$t=-8$～165℃）	1.2×10^8（$\tau_p=30$ ns） 1×10^7（$\tau_p=15$ ns）
铌酸钡钠	0.38～5.2	0.532 1.063	2.250 2　2.365 5　2.372 0 2.170 0　2.256 7　2.258 0		$d_{31}=28\pm5$ $d_{32}=33\pm3$ $d_{53}=34\pm3$	0°（$t=90$℃） 90°（$t=80$℃）	1×10^7（$\tau_p=20$ ns）
铌酸钾	0.38～5.2	0.532 1.063	2.202 6　2.322 4　2.380 7 2.119 6　2.220 0　2.257 4		$d_{31}=33$ $d_{32}=-20$ $d_{33}=50$	0°（$t=182$℃） 90°（$t=30$℃）	7×10^7（$\tau_p=12$ ns）

注：1. $\gamma_c=(n_e/n_o)^3\gamma_{33}-\gamma_{13}$。

2. 表中折射率列有三个数的，分别为 n_x、n_y、n_z。

3. dyn（达因）为非法定单位，1 dyn $=10^{-5}$ N。

钽铌氧化物晶体不同切向的声学性能见表10.2-36。

表10.2-36 钽铌氧化物晶体不同切向的声学性能

晶体	工作模式	切割方向	机电耦合系数(K)	相对介电常数(ε)	频率常数/Hz·m	声阻抗 Z_o①/10^6kg·s^{-1}·m^{-2}
铌酸锂	伸缩	Z	0.17	29	3 660	34.4
	伸缩	35°Y	0.49	39	3 700	34.8
	切变	163°Y	0.62	43	2 280	21.4
	切变	X	0.68	44	2 400	22.3
钽酸锂	伸缩	Z	0.19	43	3 040	45.3
	伸缩	47°Y	0.29	42	3 700	55.1
	切变	165°Y	0.41	41	2 280	34.0
	切变	X	0.44	41	2 100	31.3
铌酸钡钠	伸缩	Z	0.57	32	3 075	32.6
	切变	X	0.21	222	1 820	19.3
	切变	Y	0.25	227	1 830	19.4

① $Z_o=\rho\cdot v$，ρ是材料的密度、v是声速。声阻抗也称机械阻抗（力学阻抗）。

3.6.2 不同切向的声表面波特性

铌酸锂、钽酸锂晶体不同切向的声表面波特性见表10.2-37。

表10.2-37 铌酸锂、钽酸锂晶体不同切向的声表面波特性（常温）

晶体	切割方向	传播方向	声速/m·s^{-1}	机电耦合系数(K^2)/%	延迟温度系数/$10^{-6}K^{-1}$	声表面温度系数/$10^{-6}K^{-1}$
铌酸锂	Y	Z	3 488	4.9	94	-85
	128°Y	X	3 980	5.5	75	-72
	64°Y	X	4 742	11.3	70	
	41°Y	X	4 792	17.2	50	
钽酸锂	X	112°Y	3 290	0.75	23	-18
	Y	Z	3 230	0.74	35	-37
	Z	Y	3 329		69	
	36°Y	X	4 160	5.0	28~32	
	42°Y	X	4 022	7.6	40	

3.6.3 晶片典型规格

声表面波用铌酸锂、钽酸锂晶体片典型规格见表10.2-38。

表10.2-38 声表面波用铌酸锂、钽酸锂晶体片典型规格

规格	钽酸锂晶体片			铌酸锂晶体片		
直径/mm	40~50.4	76.2±0.1	101±0.1	40~50.4	76.2±0.1	101±0.1
片厚/mm	0.35~0.50			0.35~0.50		
生长方向	X、Y、Z、36°Y、42°Y ±18′			X、Y、Z、128°Y、64°Y ±18′		
基准边方向	112°Y、X、Y、Z ±18′			X、Y、Z ±18′		
基准边宽度/mm	16~18	22±2	32±2	16~18	22±2	32±2
表面粗糙度/nm	R_a≤0.8			R_a≤0.8		
背面粗糙度/μm	R_a=0.2~0.4			R_a=0.2~0.4		
晶片弯曲度/μm		<25	<40		<25	<40
总厚度变化/μm		<10	<10		<10	<10
局部厚度变化/μm	≥95%（<1 μm）			>95%（<1 μm）		
居里温度(T_c)/℃	605±5			1 140±3		

3.6.4 晶体典型规格

（1）声表面波用钽酸锂、铌酸锂晶体棒典型规格

声表面波用铌酸锂、钽酸锂晶体棒典型规格见表10.2-39。

表10.2-39 声表面波用铌酸锂、钽酸锂晶体棒典型规格

规格	钽酸锂晶体棒			铌酸锂晶体棒		
直径/mm	40~50.4	76.2±0.1	101±0.1	40~50.4	76.2±0.1	101±0.1
长度/mm	>50			>50		
生长方向	X、Y、Z、36°Y、42°Y、 ±18′			X、Y、Z、128°Y、64°Y ±18′		
基准边方向	112°Y、X、Y、Z ±18′			X、Y、Z ±18′		
基准边宽度/mm	16~18	22±2	32±2	16~18	22±2	32±2
外观质量	无色或淡黄色，透明、无裂纹，灯光下目检无云层、汽泡和散射颗粒					
居里温度(T_c)/℃	605±5			1 140±3		
单畴化	完全					

（2）光学用铌酸锂晶体棒典型规格

光学用铌酸锂晶体棒典型规格见表10.2-40。

表10.2-40 光学用铌酸锂晶体棒典型规格

生长方向	X、Z（±1°）
直径/mm	12.5~76.2
长度/mm	25~100
宏观质量	无色，透明，无裂纹和气泡，无散射颗粒
单畴化	电畴形状正常，分布均匀，方向一致
光透射率/%	≥68（λ=632.8 nm）
消光比	1 000:1（光斑直径为1 mm时）（λ=632.8 nm） 100:1（光斑直径为5 mm时）（λ=632.8 nm）
锥光图	锥光图干涉环清晰规则，呈十字叉相交
双折射率变化梯度（Δn）/10^{-5} cm^{-1}	≤5（λ=632.8 nm）

（3）铌酸钾晶体典型规格

铌酸钾晶体典型规格见表10.2-41。

表10.2-41 铌酸钾晶体典型规格

尺寸公差	(宽±0.1 mm)×(高±0.1 mm)×(长±0.2 mm)
表面平整度(633 nm)	λ/4
表面质量(Scratch/Dig)	20/10
表面平行度	≤20′
波前变形（633 nm）	λ/4

3.7 晶体选用

钽酸锂、铌酸锂晶体已大量用于制作各种声表面波器件。由于不同用途的声表面波器件对材料的质量要求不一，因此在材料选用时应综合考虑质量、成本和生产效率，做到合理用材、降低成本。目前国外主要生产、应用3~4 in钽酸锂、铌酸锂晶棒和晶片，而国内主要生产、应用2~4 in钽酸锂、铌酸锂晶棒和晶片。2 in晶棒和晶片的生长与制片工艺成熟，价格相对较低，已是国内中频声表面波器件的首选材料。而3~4 in钽酸锂、铌酸锂晶棒和晶片的质量与价

格相对较高，应用的生产效率和材料利用率也较高，主要用于制作高频声表面波器件。由于钽酸锂晶体温度系数小，制成的器件质量可靠性较高，已成为高频声表面波器件的首选材料。在光学应用方面，铌酸锂晶体已是电光调制器、Q开关、光波导器件等优先选用的材料之一。

铌酸钾、铌酸锶钡、铌酸钡钠晶体的生产和应用尚不及铌酸锂、钽酸锂成熟和广泛，它们主要在光学领域有所应用。

钽铌氧化物晶体的选用见表10.2-42。

表10.2-42 钽铌氧化物晶体的选用

类别	用途	优先选用晶体
压电类	各种声表面波器件、体波器件、热电器件	钽酸锂、铌酸锂
光学类	电光调制器	钽酸锂、铌酸锂、铌酸锶钡、铌酸钾
	倍频器、光参量振荡器	铌酸钾、铌酸锂、铌酸钡钠
	光波导器件、Q开关、全息照相	铌酸锂

编写：徐忠亭（宁夏东方有色金属集团有限公司）
陈秦元（宁夏东方有色金属集团有限公司）
沈博英（宁夏东方有色金属集团有限公司）

第3章　钽及钽合金

1　钽及钽合金

1.1　牌号、特点与应用

金属钽化学活性强、熔点高，其性能对间隙杂质含量的多少十分敏感。通常的熔铸方法不能生产出纯度高的金属钽及其合金锭坯，真空高温烧结的粉末冶金法和电子束炉（EB）、真空自耗电弧炉（VAR）真空熔炼法是制取高纯钽及其合金锭坯较理想的常用方法。

常用金属钽及钽基合金的牌号、特点与应用见表 10.3-1。

表 10.3-1　常用金属钽及钽基合金的牌号、特点与应用

类别		国内代号	国外近似牌号	特点与应用
金属钽	钽粉	FTa－1、FTa－2	—	冶金级钽粉呈深灰色，主要用于钽烧结料、铸锭及加工材原料和合金添加剂等
	钽条	Ta－1、Ta－2	—	用于高温合金添加剂、铸锭及加工材原料
	钽锭	Ta1	RO5200（ASTM）	金属钽除具有特殊的耐腐蚀性能外，还有良好的强度、抗冲击韧性、塑性和优良的加工性能以及与人体良好的亲和性。金属钽在石油、化工、纺织、电子、制造和商品加工业等工业领域得到了广泛的应用。钽锭主要用作钽加工材的原料
		Ta2	RO5400（ASTM）	
钽基合金		Ta－10W	RO5255（ASTM）	钽基合金具有耐高温、强度高、化学稳定性好等特点，是航空航天工业、原子能工业及高温技术等领域不可缺少的材料
		Ta－2.5W	RO5252（ASTM）	
		Ta－40Nb	RO5240（ASTM）	
		Ta－8W－2Hf	T－111	
		Ta－10W－2.5Hf－0.01C	T－222	
		Ta－7W－3Re	GE－473	
		Ta－8W－1Re－1Hf－0.025C	ASTAR－811C	
		Ta－12W－1Re－0.7Hf－0.05C	ASTAR－1211C	
		Ta－15W－1Re－0.7Hf－0.025C	ASTAR－1511C	
		Ta－14W－1Re－0.7Hf－0.025C	NASVF－100	
		Ta－16W－1Re－0.7Hf－0.025C	NASVF－200	
		Ta－14W－1Re－0.7Hf－0.015C－0.015N	NASVF－300	

在国内市场销售的非国标金属钽及钽基合金的牌号、特点与应用见表 10.3-2。

表 10.3-2　非国标金属钽及钽基合金的牌号、特点与应用

类别		国内代号	国外近似牌号	特点与应用
金属钽	钽条	Ta－1、Ta－2	—	冶金级钽粉经成型、高温烧结制得，用作高温合金钢添加剂、钽及其合金锭原料
	钽锭	TD－特、1、2、3	—	EB 或 VAR 熔炼法生产的钽锭是各种钽加工材及钽制品的原料
钽基合金		Ta－7.5W	FS－61	具有耐高温、强度高、化学稳定性好等特点，用于化工、原子能工业及高温技术等领域
		Ta－8W－2Hf	T－111	
		Ta－10W－2.5Hf－0.01C	T－222	
		Ta－7W－3Re	GE－473	

1.2　化学成分

我国常用钽及钽合金棒材用锭的化学成分（GB/T 14841—1993）见表 10.3-3。

非国标金属钽及钽基合金的化学成分见表 10.3-4。

国外生产和研究的常用钽合金组分见表 10.3-5。

表 10.3-3　钽及钽合金棒材用锭的化学成分（质量分数）　%

牌号	Fe≤	Si≤	Ni≤	W≤	Mo≤	Ti≤	Nb	O≤	C≤	H≤	N≤	Ta
Ta1	0.005	0.005	0.010	0.01	0.01	0.005	≤0.05	0.015	0.01	0.001 5	0.010	余量
Ta2	0.03	0.02	0.010	0.04	0.02	0.01	≤0.1	0.03	0.02	0.005	0.025	余量
TaNb3	0.03	0.03	0.010	0.04	0.02	0.01	1.5～3.5	0.03	0.02	0.005	0.025	余量
TaNb20	0.03	0.03	0.010	0.04	0.02	0.01	17～23	0.03	0.02	0.005	0.025	余量
FTa1	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.005	≤0.05	0.03	0.01	0.002	0.01	余量
FTa2	0.03	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	≤0.1	0.035	0.05	0.005	0.03	余量

表 10.3-4　非国标金属钽及钽基合金的化学成分（质量分数）（≤）　　10^{-6}

牌　号	O	C	N	H	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Cu	W	Mo	Mn	Ti	Al	Zr	Ta	标准
Ta-1	2 000	200	100		100	50	50	200	100	30	30	30		30	30	30	余量	Q/NSL 012—91[①]
Ta-2	3 000	400	200		200	100	100	200	200	50	50	50		50	50	30	余量	
TD-特	100	50	30	20	20	5	5	5	30	5	10	10	5	5	5	10	余量	Q/NSL 010—93[②]
TD-1	100	50	30	20	15	5	5	20	40	5	15	10	5	5	5	10	余量	
TD-2	100	50	50	20	20	10	10	20	400	10	300	100	10	5	5	10	余量	
TD-3	150	80	80	20	50	50	50	50	800	50	500	200	50	50	50	50	余量	
Fs-61（Ta7.5W）											7.5%						余量	
（Ta12.5W）	20	20	20	10					500		11.5～13.5%						余量	
T111（Ta-8W-2Hf）		30					Hf=2.0～2.8%				7.0～9.0%						余量	
T222（Ta-10W-2.5Hf-0.01C）		135					Hf=2.0～2.8%				10.0%						余量	
GE473（Ta-7W-3Re）								Re=3%			7.0～8.0%						余量	

① Q/NSL 012-91 为宁夏东方有色金属集团钽条企业标准。
② Q/NSL 010-93 为宁夏东方有色金属集团钽锭企业标准。

表 10.3-5　国外生产和研究的钽合金组分

牌号	组成（质量分数）/%	状况
Ta-10W	Ta-10W Ta-10.5W-0.75Zr-0.025Y	商品
T-111	Ta-8W-2Hf	商品
T-222	Ta-10W-2.5Hf-0.01C	商品
GE-473	Ta-7W-3Re Ta-7W-3Re-1Hf-0.3Zr-0.025Y	商品
ASTAR-811C	Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C	发展中
ASTAR-1 211C	Ta-12W-1Re-0.7Hf-0.05C	发展中
ASTAR-1 511C	Ta-15W-1Re-0.7Hf-0.025C	发展中
NASVF-100	Ta-14W-1Re-0.7Hf-0.025C	发展中
NASVF-200	Ta-16W-1Re-0.7Hf-0.025C	发展中
NASVF-300	Ta-14W-1Re-0.7Hf-0.015C-0.015N	发展中

国外钽及钽合金板棒等加工材用锭的化学成分见表10.3-6。

1.3　化学性能

1.3.1　耐腐蚀性能

钽几乎在任何环境下都迅速生成一层表面氧化膜紧密包覆于金属基体之上，这层氧化膜极薄极致密，对几乎所有的介质都具有不透性，而且一旦有损坏能立即自愈。由于有这样一种优良的保护膜，钽具有极其优异的耐腐蚀性能。除了氟、氢氟酸、含氟离子的碱性溶液，发烟硫酸和强碱以外，钽在大多数介质中都不受腐蚀。

金属钽对大多数酸、碱、盐溶液具有优良的耐腐蚀性能，分别见表 10.3-7、表 10.3-8、表 10.3-9，抗液态金属侵蚀能力见表 10.3-10。

通过往 Ta 中加入一定量的合金元素（如 W），可以提高金属钽的耐蚀性，其中最有名的耐蚀钽合金有 Ta-2.5W、Ta-7.5W，它们的耐蚀性列于表 10.3-11、表 10.3-12。

表 10.3-6　国外钽及钽合金板棒等加工材用锭的化学成分（摘自 ASTM B364—1996）

元素	最大含量（质量分数）/%				
	电子束熔炼（RO5200） 真空电弧熔炼（RO5200） 金属钽锭	烧结（RO5400） 金属钽锭	电子束熔炼（RO5255） 真空电弧熔炼（RO5255） 90%钽 10%钨锭	电子束熔炼（RO5252） 真空电弧熔炼（RO5252） 97.5%钽 2.5%钨锭	电子束熔炼（RO5240） 真空电弧熔炼（RO5240） 60%钽 40%铌锭
C	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
O	0.015	0.03	0.015	0.015	0.020
N	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
H	0.001 5	0.001 5	0.001 5	0.001 5	0.001 5
Nb	0.10	0.10	0.10	0.50	35.0～42.0
Fe	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Ti	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
W	0.050	0.050	9.0～11.0	2.0～3.5	0.050
Mo	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Si	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Ni	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Ta	余量	余量	余量	余量	余量

表 10.3-7　金属钽在酸溶液中的耐腐蚀性能

酸溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/$mm \cdot a^{-1} \leq$
盐酸	20	19~26	0.000 0
	浓	19~26	0.000 0
	浓	100	0.000 0
	30	100	0.000 0
	37	室温	0.000 0
	37	60	0.000 0
硝酸	35	200	0.000 0
	50	200	0.000 0
	70	200	0.000 0
	浓	25	0.000 0
亚硝酸	浓	150	0.000 0
硝酸与氢氟酸的混合酸	—	20~100	迅速溶解
盐酸与硝酸混合酸(2:1)	—	19~26	0.000 0
	—	50~60	0.000 0
磷酸	50	30	0.000 0
	50	90	0.000 0
	85	30	0.000 0
	85	室温	0.000 0
	85	88	0.000 0
	85	100	0.000 0
	85	150	0.000 0
	85	210	0.000 8
	85	250	20
	浓	20	0.001 2
	浓	150	0.10~0.15
	85	25	0.000 0
硫酸	20	21	0.000 0
	98	21	0.000 0
	浓	21	0.000 0
	浓	50	0.000 0
	浓	100	0.000 0
	浓	150	0.000 0
	浓	175	0.000 4
	浓	200	0.006
	浓	250	0.116
	浓	300	1.368
发烟硫酸（含 15%SO_3）	—	23	0.001 2
	—	70	0.368
	—	130	15.6
氢氟酸	40	20~100	溶解
氢溴酸	浓	0~150	0.000 0
氯酸	浓	150	0.000 0
次氯酸	浓	0~150	0.000 0
氟硅酸	浓	0~150	溶解
冰醋酸	—	19~26	0.000 0
醋酸蒸汽	—	—	0.000 0
乳酸	85	19~26	0.000 0
草酸	饱和水溶液	19~26/96	0.000 0/0.002 52

表 10.3-8　金属钽在碱溶液中的耐腐蚀性能

碱溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/$mm \cdot a^{-1} \leq$
苛性钠	1~40	室温	0.125
	1~10	98	变脆
	5	100	一般
	40	110	迅速溶解

续表 10.3-8

碱溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/$mm \cdot a^{-1} \leq$
苛性钾	5~40	室温	变脆
	1~5	98	变脆
	5	100	稳定
	40	100	迅速溶解
氨水溶液		室温	0.000 0
	25	150	0.000 0

表 10.3-9　金属钽在盐溶液中的耐腐蚀性能

盐溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/$mm \cdot a^{-1} \leq$
$AlCl_3$	25	沸腾	0.005
$Al_2(SO_4)_3$	25	沸腾	0.000 0
$AlK(SO_4)_2$	10	沸腾	0.000 0
$CaCl_2$	70	沸腾	0.000 0
$CaCl_2$	0.2% + 0.1% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 100 × 10^{-6} CaF_2	80	0.025
$CaCl_2$	0.2% + 0.1% $MgCl_2$	80	0.25
$CaCl_2$	2% + 1% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 2 800 × 10^{-6} CaF_2	80	0.025
$CaCl_2$	2% + 1% $MgCl_2$	80	0.125
$CaCl_2$	6.6% + 3.3% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 9 800 × 10^{-6} CaF_2	80	0.025
$CaCl_2$	6.6% + 3.3% $MgCl_2$	80	0.025
$Cu(NO_3)_2$	40	沸腾	0.000 0
$CuSO_4$	40	104	0.025
$FeCl_3$	10	室温－沸腾	0.000 0

表 10.3-10　金属钽抗液态金属侵蚀能力

金属	温度范围/℃	抗侵蚀能力	金属	温度范围/℃	抗侵蚀能力
Bi	<900	不受侵蚀	Hg	<600	不受侵蚀
Ga	<450		K	<600	
Pb	<1 000		Na	<1 000	
Li	<1 000		Na－K	<1 000	
Mg	<1 150		Sn	1 740	随温度变化

表 10.3-11　Ta－2.5W 合金在不同浓度硫酸中的腐蚀速率

温度/℃	腐蚀速率/$mm \cdot a^{-1}$		
	85.43% H_2SO_4	90.20% H_2SO_4	95.31% H_2SO_4
175	0.010 42	0.011 67	0.011 74
200	0.033 74	0.032 60	0.034 53
250		0.273 61	0.277 73

表 10.3-12　Ta－7.5W 合金在 98% 浓硫酸中的腐蚀速率

温度/℃	180	209
腐蚀速率/$mm \cdot a^{-1}$	0.007 6	0.033

1.3.2　抗氧化性能

常温下钽在空气中很稳定，但在高温下抗氧化性能较差。加热到 300℃以上开始氧化，随着温度升高，氧化速度增加。温度升到 800℃以上，粉末状钽金属剧烈氧化，甚至燃烧。氧在钽中首先形成固溶体，溶解度随着温度的升高而增加，随后氧化成低价氧化物，最终形成五氧化物。钽在氧化过程中表面颜色也发生变化，金属钽在空气中的抗氧化性

能见表10.3-13。

表10.3-13 金属钽在空气中的增重变色情况

温度/℃	增重/$mg\cdot cm^{-2}\cdot d^{-1}$	颜色变化	温度/℃	增重/$mg\cdot cm^{-2}\cdot d^{-1}$	颜色变化
260	0.0	无	350	0.50	蓝色
280	0.04	非常轻微	390	1.21	黑暗干涉色
300	0.07		435	1.87	
325	0.25	出现干涉色	480	10.68	非常暗，形成白色氧化物

1.3.3 吸气性能

(1) 氧

金属钽能吸收O_2、H_2、N_2、含碳气体、含卤素气体等，并形成相应的固溶体或化合物。室温、大气条件下金属钽不发生氧化。随着温度升高，金属钽表面的颜色会发生变化，不同的氧化深度和氧化速度，表现出不同的颜色（氧含量不同）。氧化速度、颜色变化、各种温度下的反应常数和扩散系数、温度对钽与氧反应的影响等见表10.3-14和图10.3-1。

表10.3-14 氧在钽中的反应常数和扩散系数

温度/℃	250	300	350	400	450
反应常数/$cm^2\cdot s^{-1}$	0.66×10^{-15}	0.57×10^{-14}	3.37×10^{-14}	2.17×10^{-13}	1.21×10^{-12}
扩散系数/$cm^2\cdot s^{-1}$	8.85×10^{-5}	7.65×10^{-5}	6.70×10^{-5}	8.60×10^{-5}	11.5×10^{-5}

图10.3-1为温度对钽与氧反应的影响。氧在钽中的溶

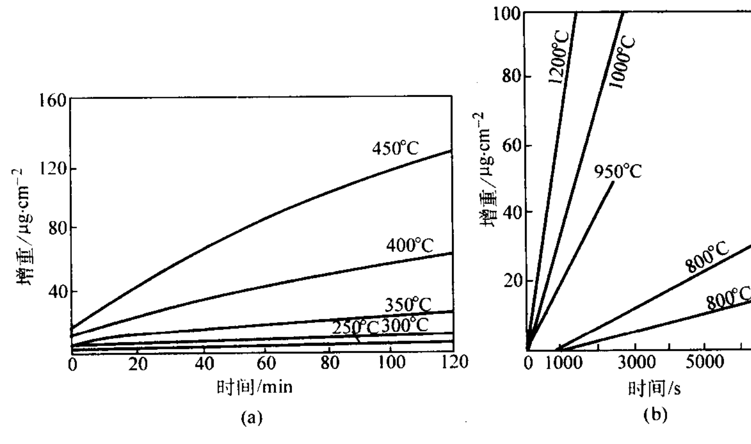


图10.3-1 温度对钽与氧反应的影响

解度随温度升高而增大，在Ta－O系中发现6种相态；α为氧在钽中的固溶体，β为Ta_4O，γ为TaO，δ为TaO_2，ε为TaO_χ（$2<\chi<2.5$），ζ为Ta_2O_5。

(2) 氢

在室温和10^5 Pa条件下，钽可熔解0.42% H（质量分数），钽的氢化物分子式为TaH，溶解氢后使其塑性降低。氢化钽中最大氢含量相当于H/Ta＝0.8%（摩尔分数）。钽的氢化物呈灰色并脆硬。氢化反应从340℃开始，到460℃时钽吸收氢的速度急剧增加，而当高于此温度时氢开始逸出，但温度升至539℃以上时，钽又重新吸收氢并生成新的氢化物，直至643℃。氢在钽中的溶解度见图10.3-2。

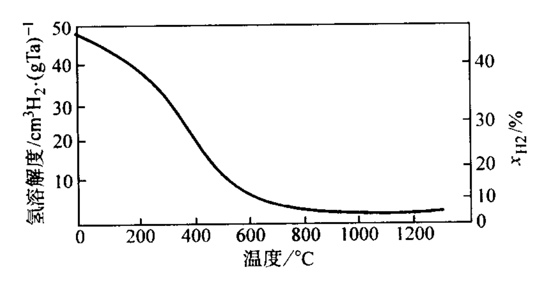


图10.3-2 氢在钽中的溶解度

(3) 氮

钽在氮气气氛中于600℃生成TaN。钽在1 000℃时可溶解4% N（摩尔分数），溶解度随温度降低而迅速减少。700℃下钽的氮化反应见图10.3-3。

(4) 碳

在1 200～1 400℃，钽可与碳和含碳气体（如CH_4、CO）相互作用生成TaC。温度低于600℃时CO为钽所吸附。

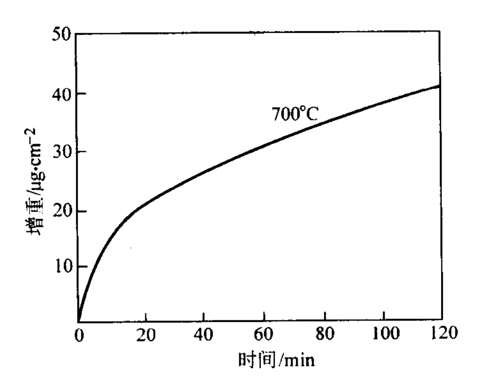


图10.3-3 钽的氮化反应

(5) 卤素

在一定的温度下，钽可与卤族元素及其化合物作用生成卤化物或保持惰性，如在室温下钽与氟作用；在250℃以上溴对钽起作用；钽在温度到达赤热以前对气态碘保持惰性；在400℃以下对气态氯化物呈惰性；在375℃以下对溴化氢呈惰性；游离态的SO_3和氯化硫能腐蚀钽。

1.4 物理性能

1.4.1 金属钽物理性能

(1) 一般物理性能

金属钽的一般物理性能见表10.1-1。

(2) 硬度

金属钽的硬度见表10.3-15。

(3) 弹性模量

钽在室温下的弹性模量见表10.3-16。

表 10.3-15 不同温度下钽的硬度

温度/℃	20	400	600	800	1 000	1 200
硬度（HV）/MPa	890	820	730	370	290	210

表 10.3-16 钽在室温下的弹性模量

纯度/%	条件	测试方法	弹性模量/GPa	纯度/%	条件	测试方法	弹性模量/GPa
99.8	—	—	190	99.9	1 300℃退火	静态	189
—	1 400℃退火	动态	191	99.9	1 350℃退火	静态	193
99.9	冷加工，缩减 87%	静态	192	—	500℃退火	动态	189

钽在不同温度下的弹性模量见表 10.3-17。

表 10.3-17 钽在不同温度下的弹性模量

温度/℃	-180	-73	-50	25	200	350	500
弹性模量/GPa	193	199	190	190	183	180	174

（4）拉伸性能

钽的拉伸性能与温度的关系见表 10.3-18。

表 10.3-18 钽的拉伸性能与温度的关系

试验温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	对标距为 50.8 mm 长的伸长率/%	应变硬化系数	应变速度的灵敏度系数
-195	1 040	1 040	3.7	-0.018	0.007 5
-75	510	515	23.1	0.099	0.030 7
25	403	472	25.3	0.164	0.028 5
100	299	417	24.6	0.243	0.017 5
205	249	394	12.7	0.326	-0.001 2
320	266	520	18.0	0.298	0.006
430	234	458	24.3	0.316	0.024 0
540	183	421	16.2	0.356	0.017 6
655	133	314	17.3	0.266	0.022 0
760	119	213	23.1	0.205	0.032 1
870	85	156	32.8	0.212	0.037 4
980	87	152	33.1	0.181	0.046 1
1 095	57	118	43.2	0.217	0.050 6
1 205	53	103	47.5	0.130	0.058 1

不同冶炼工艺所得钽的抗拉性能见表 10.3-19。

表 10.3-19 不同冶炼工艺所得钽的抗拉性能

生产方法	状态	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弯曲角/（°）
粉末冶金法	退火前	—	870	7.5	>140
	1 200℃，1 h	315	403	42.5	>140
电子束熔炼法	退火前	465	485	9.5	>140
	1 200℃，1 h	478	493	—	>140

1.4.2 钽合金物理性能

某些钽合金的物理性能见表 10.3-20，力学性能见表 10.3-21。

1.5 使用建议

钽及钽合金由于熔点高、耐腐蚀、冷加工性能好以及其他多方面的优良性能，使之在化学、航空航天、电子等工业领域及医疗等方面得到了越来越广泛的应用。

表 10.3-20 某些钽合金的物理性能

牌号	标称组分（质量分数）/%	物理性能					
		密度/g·cm⁻³	熔点/℃	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	再结晶温度/℃	退火温度/℃	延伸脆性转变温度/℃
Ta-10W	Ta-10W-0.03 Mo-0.1Nb	16.84	3 033	3.74（1 649℃）	1 316~1 538	1 203~1 232	-196
T-111	Ta-8W-2Hf-0.1Zr-0.1Nb-0.04Mo	16.73	2 982	4.2（1 649℃）	1 427~1 649	1 093~1 316	-196
T-122	Ta-10W-2.5Hf-0.1Zr-0.1Nb-0.02Mo	16.79	3 027		1 538~1 649	1 093~1 316	-196

表 10.3-21 某些钽合金的力学性能（21℃）

牌号	弹性模量/MPa	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	材料形式
Ta-10W	203 890	471	562	25	各种形式
T-111		703	773	29	各种形式
T-122	203 890	703	773	30	棒、板

1.5.1 化学工业方面

钽是优良的耐腐蚀材料，其耐腐蚀程度优于钛锆，堪与玻璃媲美，除了氟、氢氟酸、含氟离子的酸性溶液，发烟硫酸和强碱以外，钽在大多数的介质中都不受腐蚀。具体说，在硫酸、硝酸、盐酸、王水、高氯酸、氯化物、溴化物、氢溴酸、磷酸中；在氮的氧化物、氯的氧化物、次氯酸、有机酸（包括氯乙酸）中；在过氧化氢以及水解反应不产生游离氢氟酸或强碱的所有盐类中，钽都具有十分良好的抗蚀性。钽及其合金（如 Ta-2.5W、Ta-7.5W、Ta-10W、Ta-40Nb 等）比许多材料更能经受高温和矿物酸的腐蚀。

1.5.2 航空航天工业方面

金属钽特别是钽合金，如钽钨合金、钽钨铪合金、钽铪合金等的棒材可用作超音速飞机、火箭、导弹的耐热高强度材料以及控制、调节零件。其中钽钨合金中的 Ta-10W 可在 2 500℃的高温下使用。

1.5.3 高温热处理技术方面

在高温真空炉中，钽及其合金可制作支撑附件、加热器、隔热屏等，比钨、钼更稳定，更易加工成一定的形状。因此，钽及其合金是用于 1 600℃以上高温真空炉的主要材料。

1.5.4 其他方面

钽除了具有强度大、稳定性和成型性好等优点外，还具有同人体组织的稳定性和愈合性，对人体组织不起反应，可用作接骨材料、螺丝、钉、缝合针等外科手术材料以及牙科器械等。

钽的阳极氧化膜呈红、黄、绿、蓝、紫等鲜艳的颜色，可用于首饰制作。由于钽对液态金属汞、钠、钠钾合金具有很好的化学稳定性，在原子能工业中可用作液态金属容器和管道等。

表面净化的钽及钽合金在大气中室温下不发生氧化（没有颜色和增重变化）。升高温度则发生氧化，也发生表面颜色变化。在 500℃短时间加热产生灰黑色氧化膜，延长保温时间，氧化膜变成白色。低温时形成的氧化膜具有保护作用，使氧化速度减慢，高温时保护性氧化膜破坏，氧化速度加快。所以，钽及钽合金管、棒、线材在室温下可直接进行冷加工，热加工必须涂防氧化涂层，或在真空状态或在惰性气体保护气氛中（一般为氩气）进行。

1.6 相图

钽合金的主要合金元素大多是元素周期表中钽的邻居元素，如ⅣB、VB、VIB族的Hf、V、Nb、W等，常见的钽基合金有二元系、三元系，其相图举例如下。

1.6.1 二元系钽合金相图

Ta－V、Ta－Hf、Ta－Nb、Ta－W等二元系合金相图分别见图10.3-4～图10.3-7。

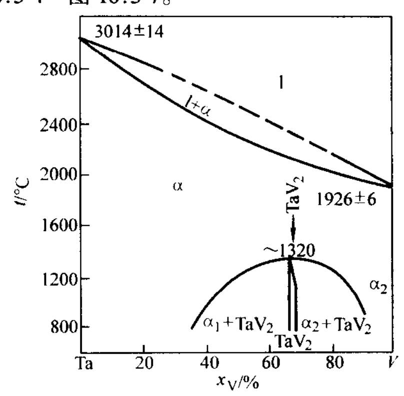


图10.3-4 Ta－V系相图

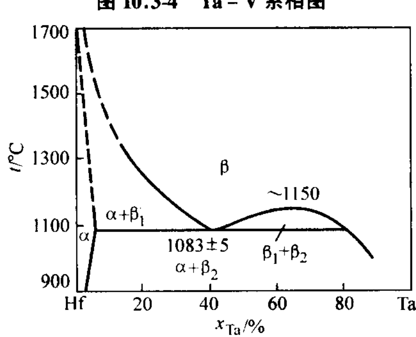


图10.3-5 Ta－Hf系低温状态相图

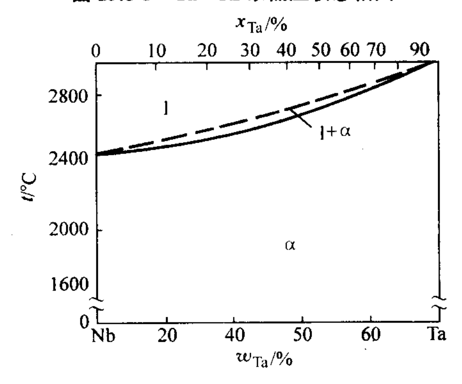


图10.3-6 Ta－Nb系相图

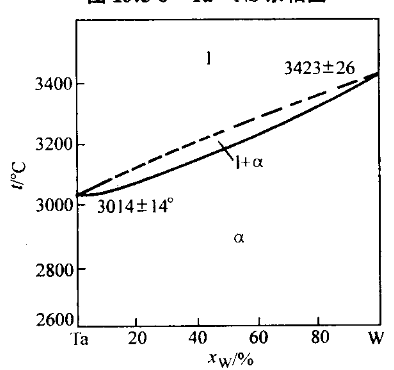


图10.3-7 Ta－W系相图

1.6.2 三元系钽合金相图

Ta－V－Nb三元系合金不同温度时的等温截面图见图10.3-8，Nb－β竖切图见图10.3-9。

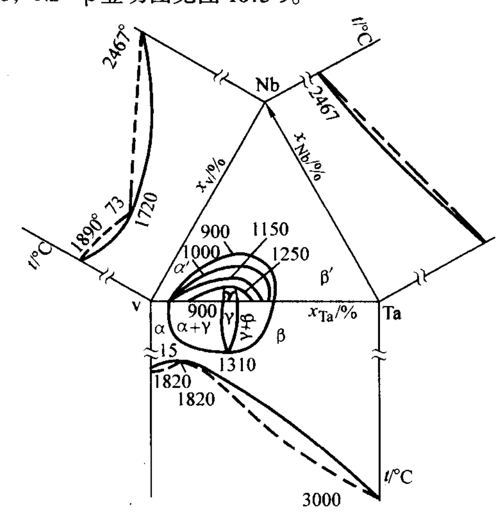


图10.3-8 Ta－V－Nb系合金在1 250、1 150和900℃时的等温截面图

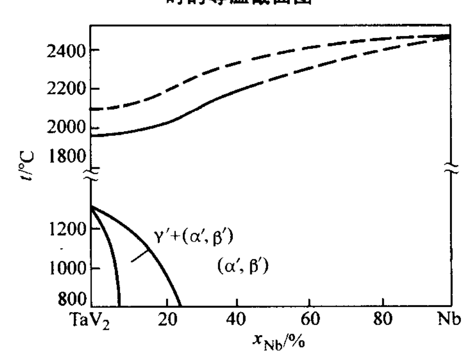


图10.3-9 Ta－V－Nb系合金的Nb－β（TaV_2）竖切图

2 钽及钽合金管棒线材

2.1 牌号、特点与应用

2.1.1 牌号与标准

钽及钽合金管棒线材的牌号与标准见表10.3-22。

表10.3-22 钽及钽合金管棒线材的牌号与标准

类别	国家	牌号	标准
棒线材	中国	Ta1、Ta2、TaNb3、TaNb20、FTa1、FTa2	GB/T 14841—1993 钽及钽合金棒材
	美国	RO5200、RO5400、RO5252、RO5255、RO5240	ASTM B365—1998 钽及钽合金棒和丝
管材	中国	Ta1、Ta2	GB/T 8182—1987 钽及钽合金无缝管
	美国	RO5200、RO5400、RO5252、RO5255、RO5240	ASTM B521—1998 钽及钽合金无缝管和焊接管

2.1.2 特点与应用

钽及钽合金管棒线材（如金属钽、Ta－2.5W、Ta－10W、Ta－40Nb等）具有高熔点、耐腐蚀、冷加工性能好等特点，广泛应用于化学、原子能、航空航天等工业和高温技术中。

（1）化学工业方面

钽及钽合金（如Ta－2.5W、Ta－10W、Ta－40Nb等）管材比其他许多材料更能耐高温和矿物酸腐蚀，主要用于制

造化学过程的反应容器、热交换器、管道和热偶管等。

钽及钽合金的热导率是钛的两倍多、锆不锈钢的三倍多、镍基合金的四倍，可用于制造热传输元件，如热交换器、冷凝器、卡口加热器、螺旋线圈、U形管等。

钽及钽合金棒材也常用于耐高温、耐腐蚀的各种场合。

选用钽材虽一次性投入成本较高，但长期运行和维护成本低，综合性价比高。

(2) 航空航天工业方面

钽及钽合金棒材（如钽钨、钽钨锆、钽铪合金等）可用作超音速飞机、火箭、导弹的耐热高强度材料以及控制、调节零件。其中钽钨合金中的 Ta－10W 可在 2 500℃的高温下使用；钽铪合金使用温度可达 2 200℃，其棒或管可制作火箭喷嘴。

(3) 高温技术方面

钽及钽合金棒材可制作高温真空炉的支撑附件、加热器等，比钨、钼更稳定，更易加工。钽及钽合金管材还可用于制作高温热电偶的保护管。

2.2　化学成分

我国钽及钽合金棒材的化学成分同所用铸锭，见表 10.3-3，美国材料试验协会标准（ASTMB365-98）钽及钽合金棒线材的化学杂质含量见表 10.3-23。

表 10.3-23　美国材料试验协会标准钽及钽合金棒线材的最大气体杂质含量（质量分数）　%

类　别	O	N	H	C
电子束熔炼（RO5200）真空电弧熔炼（RO5200）金属钽	0.025	0.010	0.001 5	0.020
烧结（RO5400）金属钽	0.035	0.010	0.001 5	0.020
电子束熔炼（RO5255）真空电弧熔炼（RO5255）90%钽 10%钨	0.025	0.010	0.001 5	0.020
电子束熔炼（RO5252）真空电弧熔炼（RO5252）97.5%钽 2.5%钨	0.025	0.010	0.001 5	0.020
电子束熔炼（RO5240）真空电弧熔炼（RO5240）60%钽 40%铌	0.025	0.010	0.001 5	0.020

注：1. 棒线材产品化学成分以铸锭的化学成分报出，铸锭化学成分要求见表 10.3-6。
2. 当购买方要求时，最终产品的附加化学成分执行本表规定。

2.3　规格与供货状态

钽及钽合金管棒线材主要以挤压、锻造、轧制和拉拔等方式进行加工；通常以再结晶退火状态、消除应力退火状态和冷加工状态供货。退火的目的是使材料达到回复或再结晶状态，从而恢复材料的塑性以便于继续加工或达到所要求的成品性能。

2.3.1　供货范围

国内外钽及钽合金管棒线材产品供货范围见表 10.3-24。

2.3.2　规格与允许公差

表 10.3-24　国内外钽及钽合金管棒线材产品供货范围

品　种	标　准　号	标　准　名　称	直径范围/mm
钽及钽合金锻造、挤压、轧制、拉拔和磨（车）棒	GB/T 14841—1993	钽及钽合金棒材	3～65
钽及钽合金轧制、旋锻或拉拔棒、丝材	ASTM B365—1998	钽及钽合金棒和丝	0.2～63.5
钽及钽合金冷轧或冷拔无缝管	GB/T 8182—1987	钽及钽合金无缝管	3～50
钽及钽合金无缝管和焊接管	ASTM B521—1998	钽及钽合金无缝管和焊接管	<90

注：可按用户要求供货。

(1) 钽及钽合金棒线材的规格、公差及弯曲度

1) 国家标准　国家标准（GB/T 14841—1993）的规格和公差见表 10.3-25。

表 10.3-25　我国钽及钽合金棒线材的规格和公差　mm

直径或边长	直径或边长允许偏差				定尺长度允许偏差
	锻棒	挤棒	轧（拉）棒	磨（车）棒	
3.0～4.5	±0.05	—	±0.05	—	+5
>4.5～6.5	±0.10	—	±0.10	—	+5
>6.5～10.0	±0.15	—	±0.15	—	+5
>10～16	±0.20	—	±0.20	—	+5
>16～18	±1.0	—	—	±0.30	+20
>18～25	±1.5	±1.0	—	±0.40	+20
>25～40	±2.0	±1.5	—	±0.50	+20
>40～50	±2.5	±2.0	—	±0.60	+20
>50～65	±3.0	±2.0	—	±0.80	+20

注：可按用户要求的规格和公差加工。

弯曲度要求：直径小于 25 mm 的棒材，其弯曲度应不大于 3 mm/m；直径不小于 25 mm 的棒材，其弯曲度应不大于 5 mm/m。

2) 美国材料试验协会标准　美国材料试验协会标准（ASTM B365—1998）的规格和公差要求见表 10.3-26。

弯曲度要求：任何长度的圆形产品的弯曲度允许偏差应不超过 0.050 in（1.27 mm）/ft（304.8 mm）。

(2) 钽及钽合金管材的规格、公差及弯曲度

1) 国家标准　国家标准（GB/T 8182—1987）的规格和公差见表 10.3-27。

弯曲度要求：弯曲度应不大于 2 mm/m。

2) 美国材料试验协会标准　美国材料试验协会标准（ASTM B521－1998）的规格和公差见表 10.3-28，弯曲度见表 10.3-29。

2.4　加工工艺与热处理规范

2.4.1　加工工艺

钽及钽合金的塑性极好，大多数钽合金在室温下可进行冲、轧、拉、旋、弯、挤等变形加工，两次退火间的总加工率可以达到 98%，道次加工率≤60%。钽在空气中加热极易氧化，不能在无保护状态下进行热压力加工。热加工（如锻造、挤压等）必须涂防氧化涂层，或在真空状态或在惰性气

表 10.3-26　美国材料试验协会标准的钽及钽合金棒线材规格和公差

直径/in（mm）	公差/in（mm）	直径/in（mm）	公差/in（mm）
0.010～0.020（0.254～0.508）	±0.000 5（±0.013）	0.020～0.030（0.508～0.762）	±0.000 75（±0.019）
0.030～0.060（0.762～1.524）	±0.001（±0.025）	0.060～0.090（1.524～2.286）	±0.001 5（±0.038）
0.090～0.125（2.286～3.175）	±0.002（±0.051）	0.125～0.187（3.175～4.750）	±0.003（±0.076）
0.187～0.375（4.750～9.525）	±0.004（±0.102）	0.375～0.500（9.525～12.70）	±0.005（±0.127）
0.500～0.625（12.70～15.88）	±0.007（±0.178）	0.625～0.750（15.88～19.05）	±0.008（±0.203）
0.750～1.000（19.05～25.40）	±0.010（±0.254）	1.000～1.500（25.40～38.10）	±0.015（±0.381）
1.500～2.000（38.10～50.80）	±0.020（±0.508）	2.000～2.500（50.80～63.50）	±0.03（±0.762）

注：可按用户要求加工。

表 10.3-27　我国钽及钽合金管材的规格和公差　mm

外径	外径允许偏差	壁厚允许偏差	外径	外径允许偏差	壁厚允许偏差
3～5	±0.06	壁厚的±10%	>5～15	±0.08	壁厚的±10%
>15～25	±0.10		>25～35	±0.13	
>35～40	±0.13		>40～50	±0.15	

表 10.3-28　美国材料试验协会标准的钽及钽合金管材规格和公差

外径 D/in（mm）	直径公差①②/in（mm）	壁厚允许偏差③/%
$D<1$（25.4）	±0.004（±0.102）	10
$1<D<1.5$（$25.4<D<38.1$）	±0.005（±0.127）	10
$1.5<D<2$（$38.1<D<50.8$）	±0.006（±0.152）	10
$2<D<2.5$（$50.8<D<63.5$）	±0.007（±0.178）	10
$2.5<D<3.5$（$63.5<D<88.9$）	±0.010（±0.254）	10

① 这些允许的直径偏差只针对那些已完成轧制但未经挤压、扩孔、弯曲、抛光等加工处理的管材。
② 椭圆度是指在管的任意横截面测得的最大和最小外径。如果测量采用的是环形测量计，可由下面公式计算：
椭圆度＝管的标称外径＋直径公差＋0.002 in（环形测量计的长度为1 in）×公称直径。
③ 最小的管壁在订单中确定后，公差应全部为正，应该是表中数值的2倍

表 10.3-29　美国材料试验协会标准的钽及钽合金管材弯曲度

长度 L/ft（m）	最大弧度/in（mm）	长度 L/ft（m）	最大弧度/in（mm）
$3<L\leqslant6$（$0.91<L\leqslant1.83$）	1/8（3.2）	$6<L\leqslant8$（$1.83<L\leqslant2.44$）	3/16（4.8）
$8<L\leqslant10$（$2.44<L\leqslant3.05$）	1/4（6.4）	$L>10$（$L>3.05$）	1/4in/任何10ft（2.1 mm/m）

体保护气氛中（一般为氩气）进行。

2.4.2　再结晶退火规范

钽及钽合金在高温下会从环境中吸收气体和其他杂质，造成污染，因此钽及钽合金的热处理应在真空（真空度 $\leqslant5\times10^{-2}$ Pa）中或在惰性气体保护下进行。

钽及钽合金的再结晶退火规范一般为：

在真空状态下，纯钽随炉升温到保温温度1 150～1 300℃，钽合金随炉升温到保温温度1 200～1 450℃，保温1～2 h，断电降温随炉冷却到温度不大于60℃后出炉。

2.5　力学性能

2.5.1　棒线材力学性能

（1）国家标准

国家标准（GB/T 14841—1993）的力学性能见表10.3-30。

表 10.3-30　我国钽及钽合金棒线材的力学性能（退火状态）

牌　号	直径/mm	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
Ta1	3.0～18	≥175	≥140	25
Ta2	3.0～12	≥175	≥140	25

（2）美国材料试验协会标准

美国材料试验协会标准（ASTM B365－1998）的力学性能见表10.3-31。

表 10.3-31　美国材料试验协会标准钽及钽合金棒线材的力学性能（退火状态）

牌　号	直径0.125 in（3.18 mm）～2.5 in（63.5 mm）		
	抗拉强度/psi（MPa）≥	屈服强度/psi（MPa）≥	伸长率（标距1 in（25.4 mm））/%≥
R05200和R05400	25 000（172）	15 000（103）	25
R05252	40 000（276）	28 000（193）	20
R05255	70 000（482）	55 000（379）	20
R05240	35 000（244）	15 000（103）	25

牌　号	直径/in（mm）	抗拉强度/psi(MPa)≥	伸长率/%≥
R05200和R05400	0.010（0.254）～0.014 9（0.379）	35 000（241）	10
	0.015（0.381）～0.024 9（0.633）	35 000（241）	15
	0.025（0.635）～0.124（3.14）	30 000（207）	20
R05252	0.010（0.254）～0.014 9（0.379）	40 000（276）	5
	0.015（0.381）～0.024 9（0.633）	40 000（276）	10
	0.025（0.635）～0.124（3.14）	40 000（276）	15
R05255	0.010（0.254）～0.014 9（0.379）	70 000（482）	5
	0.015（0.381）～0.024 9（0.633）	70 000（482）	10
	0.025（0.635）～0.124（3.14）	70 000（482）	15
R05240	0.010（0.254）～0.014 9（0.379）	35 000（244）	10
	0.015（0.381）～0.024 9（0.633）	35 000（244）	15
	0.025（0.635）～0.124（3.14）	35 000（244）	20

2.5.2 管材力学性能

(1) 国家标准

国家标准（GB/T 8182—1987）的力学性能见表10.3-32。

表10.3-32 我国钽及钽合金管材的力学性能（退火状态）

牌号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率（标距25 mm或50 mm）/%
Ta1	≥210	≥140	≥25
Ta2	≥210	≥140	≥25

(2) 美国材料试验协会标准

美国材料试验协会标准（ASTM B521—1998）的力学性能见表10.3-33。

表10.3-33 美国材料试验协会标准钽及钽合金管材的力学性能（退火状态）

牌号	RO5200/RO5400	RO5252	RO5255	RO5240
抗拉强度/psi（MPa）≥	30 000（207）	40 000（276）	70 000（481）	40 000（276）
屈服强度/psi（MPa）≥	20 000（138）	28 000（193）	60 000（414）	28 000（193）
伸长率（标距1 in或2 in（25 mm或51 mm）/%	≥25	≥20	≥15	≥20

2.6 工艺性能与要求

2.6.1 国家标准

国家标准（GB/T 8182—1987）的钽及钽合金管材工艺性能与要求。

(1) 扩口试验

需方要求并在合同中注明时，外径大于6 mm的管材可进行扩口试验。采用锥度为60°的顶芯，扩口后试样外径的扩大值为20%，扩口后试样不得出现肉眼可见的裂纹。

(2) 水压或气压试验

需方要求并在合同中注明时，外径大于6 mm的管材可进行水压或气压试验。

压力计算公式：

$$P = 2SR/D$$

式中，P为试验压力，MPa；S为管材公称壁厚，mm；R为允许应力（MPa），其值取该牌号抗拉强度的40%；D为管材公称外径，mm。

试验时压力保持10 s，管材不应发生畸变和泄漏。

气压试验的压力为0.7 MPa。

试验时压力保持5 s，管材不应发生畸变和泄漏。

2.6.2 美国材料试验协会标准

美国材料试验协会标准（ASTM B521—1998）的钽及钽合金管材工艺性能与要求。

(1) 扩口性能

成品管材的横截面应具有在扩口时无明显开裂小孔的性能。扩口试验是使用一个锥度为60°的工具，扩口直到管的外径增加20%。

(2) 反向展平性能

轴向90°切割焊接缝两边的焊接管截面，在焊接缝发生最大弯曲的点上展平时，焊缝应不断裂。

(3) 水压测试

如果订单中有要求，承受这种测试的每根管应无凸起、裂缝或其他缺陷，其内部静水压在室温下对管壁的压力不能高于表中所规定的最小屈服强度的75%。

压力计算公式：

$$p = 2St/D$$

式中，p为最小静水压，psi或MPa；S为允许的强度，psi或MPa，为最小屈服强度的75%；t为平均管壁厚度，in或mm；D为管外径，in或mm。

维持测试压力至少10 s。

(4) 气压测试

如订单中有具体规定，经受气压测试的每根管应能承受至少5秒钟100 psi（0.7 MPa）的内部气压，且无漏气现象。所用测试方法允许简易视觉检查（目测），例如将管置于水中或使用压力差动法，任何漏气迹象都将是该管被拒收的理由。

(5) 氦泄漏测试

如订单中有具体规定，就应该对每根管进行抽空渗漏测试，即把管内气压抽空至小于或等于10×10^{-6}乇（1.3 mPa），然后通过沿管外表面长度方向喷射氦气而进行泄漏测试。测试出的泄漏速率大于10×10^{-7} cm^3/s标准时，则该管将被拒收。

(6) 超声波测试

如果订单中有要求，管的每一长度都要进行超声波测试。测试程序和标准应由生产厂家和用户通过协商确定。发现任何超出标定标准的管材都要剔除，要求经过再加工、再测试或被拒收。对经过了或没经过再加工的剔除品，可用其他方法进行进一步检测，以确定其缺陷的存在。如果这种管材没再发现其他的缺陷，则可确定为合格（不允许用焊接修补法进行再加工）。

2.7 机械加工性能

钽及钽合金管棒线材在室温下可进行车削、铣削、刨削、切断、钻孔、磨削等机械加工。

2.7.1 钽材在机械加工中的特点

1) 钽材在切削过程中，切屑很容易粘附在刀刃上，这使刀具和工件间的摩擦力剧增，摩擦产生的大量热量使刀具的寿命大大降低，同时也降低了工件表面的光洁度。

2) 钽材具有较高的化学活性，易与大气中的氧和氮相互作用。由于切削加工产生的热量，往往造成切屑和工件表面氧化，因而要限制提高切削速度。

2.7.2 钽材切削加工的一般原则

1) 切削速度要低　切削速度对刀具切削温度具有决定性的影响。过高的切削速度会导致过热，使工件表面层应力开裂、氧化和缩短刀具使用寿命。与切削普通钢铁和有色金属比较，切削速度要低得多。

2) 走刀量和吃刀深度要大　走刀量的变化对刀刃温度变化影响较小，因此，减小切削速度增大走刀量的切削方式是有利的。吃刀深度大可以使刀尖避开坚硬的氧化表层和皮下气孔层而切入金属基体，提高刀具的使用寿命。

3) 合理使用切削剂　切削剂的使用可以有效地降低由于塑性变形和摩擦产生的热量，提高刀具使用寿命，减少工件的氧化，提高工件表面光洁度。但切削剂易使切屑污染，为防止污染，在限定的切削速度下，可以不使用切削剂。

常用的切削剂有：水+5%亚硝酸钠；5%～10%的乳化液；硫化氯化油等。四氯化碳用作切削剂，效果良好，但因有毒，应具备良好的排气装置。二硫化钼也可作扒皮切削剂，但切屑污染严重。

4) 采用优质的切削刀具　切削钽材用的刀具应具有很

高的硬度（特别是高温硬度）和抗拉强度，良好的耐磨性、抗弯强度、抗冲击韧性。一般采用YG8、YG6和YW类硬质合金刀具。铸锭扒皮采用YG8、YG6刀具，表面精加工采用YW2刀具较好。也可采用高速钢刀具，但刀具寿命和切削速度都很低。

2.8 焊接性能

钽及钽合金管棒线材必须在惰性气体（一般为氩气）保护环境中或真空状态下进行焊接。

2.9 无缝管与焊接管比较

无缝管与焊接管的性能比较见表10.3-34。

2.10 使用建议

表10.3-34　钽及钽合金无缝管与焊接管的性能比较

	优点	缺点	说明
焊接管	1）壁厚均匀，内表面质量好 2）生产效率高，成本低 3）容易生产大直径管材 4）生产周期短 5）产品质量容易控制	1）灵活性差，不宜生产规格多而批量少的产品 2）焊缝往往是薄弱环节 3）焊缝清理较困难 4）椭圆度不易控制 5）对所用带材尺寸精度要求高	一般适于生产批量大的产品
无缝管	1）可生产小规格管材和毛细管材 2）灵活性好，适于生产批量小、规格多的产品 3）管材各部分性能均匀	1）壁厚的均匀性难于控制 2）生产周期长，成材率低 3）设备复杂，投资大 4）难于生产大直径的管材	一般适于生产批量小、规格多的产品

详见本章1.5。

3 钽及钽合金板带箔材

3.1 牌号、特点与应用

钽及钽合金板带箔是一种耐高温、抗腐蚀的材料。它的化学稳定性与玻璃相似，其强度和刚度可以与低碳钢媲美，高温热强度仅次于钨及钨合金，是化工防腐和高温炉用的优异材料。钽从300℃开始就强烈地与空气中的氧、氢　氮等气体反应，生成脆性化合物，使金属硬度提高而塑性下降，对钽的塑－脆转变温度影响较大。碳、硅、硼与钽反应也生成脆性化合物，使材料塑性、韧性下降。

钽及钽合金板带箔材牌号、相近牌号和标准见表10.3-35。

表10.3-35　钽及钽合金板带箔材牌号、相近牌号和标准

牌　号	国　标	国外相近牌号	美国标准
Ta1	GB/T 3629—1983	R05200	ASTM B708—01
Ta2	GB/T 3629—1983	R05200	ASTM B708—01
Ta2.5W		R05252	ASTM B708—01
Ta10W		R05255	ASTM B708－01
EHTS①			
FTa1	GB/T 3629—1983	R05400	ASTM B708—01
FTa2	GB/T 3629—1983	R05400	ASTM B708—01
TGT②		电容器级钽带材	MT—0100
HTS③			

①　真空电子束熔炼的耐高温炉材。
②　粉末冶金方法制得的钽罐用带材。
③　粉末冶金方法制得的耐高温炉材。

3.2 化学成分

钽及钽合金板带箔材的主要化学成分见表10.3-36。

3.3 规格与供应状态

钽及钽合金板带箔材的厚度、宽度、长度及其允许偏差见表10.3-37。

常用钽及钽合金板带箔材规格与供应状态见表10.3-38。

3.4 加工工艺与热处理规范

表10.3-36　钽及钽合金板带箔材主要化学成分（质量分数）（≤）　%

牌号	O	C	H	N	Nb	W	Mo	Si	Fe	Ti	Ni	其他	Ta
Ta1	0.010 0	0.005	0.002 0	0.005 0	0.040 0	0.030 0	0.001 0	0.002 0	0.002 0	0.000 5	0.002 0	0.001 0	余量
Ta2	0.030 0	0.005	0.005 0	0.025 0	0.100 0	0.040 0	0.030 0	0.020 0	0.030 0	0.005 0	0.005 0	0.002 0	余量
Ta2.5 W	0.015 0	0.010 0	0.001 5	0.010 0	0.500 0	2～2.35	0.020 0	0.005 0	0.010 0	0.010 0	0.002 0	0.001 0	余量
Ta10 W	0.015 0	0.010 0	0.001 5	0.010 0	0.100 0	9～11	0.020 0	0.005 0	0.010 0	0.010 0	0.002 0	0.001 0	余量
EHTS	0.010 0	0.005 0	0.002 0	0.005 0	0.040 0	0.030 0	0.010 0	0.020 0	0.002 0	0.000 5	0.002 0	0.001 0	余量
FTa1	0.03	0.03	0.002	0.02	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.005	0.001	余量
FTa2	0.035	0.05	0.005	0.003	0.10	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	余量
TGT	0.020 0	0.007 5	0.001 0	0.007 5	0.010 0	0.005 0	0.001 0	0.002 0	0.010 0	0.002 0	0.005 0	0.001 0	余量
HTS	0.020 0	0.005 0	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.001 0	0.001 0	0.004 0	0.005 0	0.000 5	0.001 5	0.001 0	余量

表 10.3-37　钽及钽合金板带箔材尺寸与允许偏差

mm

厚度	厚度允许偏差		宽度	宽度允许偏差	长度	长度允许偏差
	一级	二级				
<0.1	±0.015	±0.02	50~150	±2.0	100~20 000	±2.0
0.1~0.2	±0.015	±0.02	50~240	±2.0	100~20 000	±2.0
>0.2~0.3	±0.02	±0.03	50~650	±2.0	100~6 000	±2.0
>0.3~0.5	±0.03	±0.04	50~650	±2.0	100~6 000	±2.0
>0.5~0.8	±0.04	±0.06	50~650	±2.0	100~6 000	±2.0
>0.8~1.0	±0.06	±0.08	50~650	±2.0	100~6 000	±2.0
>1.0~1.5	±0.08	±0.12	50~650	±3.0	100~6 000	±4.0
>1.5~2.0	±0.12	±0.16	50~650	±3.0	100~4 000	±4.0
>2.0~3.0	±0.16	±0.18	50~650	±5.0	100~4 000	±5.0
>3.0~4.0	±0.18	±0.20	50~650	±5.0	100~3 000	±5.0
>4.0~6.0	±0.20	±0.24	50~650	±5.0	100~2 000	±5.0

表 10.3-38　常用钽及钽合金板带箔材规格与供应状态

牌　号	规　格/mm			品种	供应状态
	厚度	宽度	长度		
Ta1	0.15~0.5	50~650	100~6 000	板带材	
Ta2	0.15~0.5	50~650	100~6 000	板带材	
Ta2.5 W	0.2~1.0	650	100~6 000	板带材	
EHTS	0.2~1.0	650	100~6 000	板带材	
FTa1	0.05~0.5	50~150	卷状内径 305	4~30 kg	M/Y
FTa2	0.05~0.5	50~150	卷状内径 305	4~30 kg	
TGT	0.05~0.5	50~150	卷状内径 305	4~30 kg	
HTS	0.2~1.5	50~240	240	片材	
Ta1、Ta2、Ta2.5 W、FTa1、FTa2	0.05~0.09	<152	≥10 000		

钽及钽合金板带箔材加工工艺及热处理规范如下：

电子束熔炼钽锭→室温（或≤400℃）锻造开坯→退火→粗轧→退火→带材轧制→退火→箔材轧制→热处理。

3.4.1　锻造要求

锻造开坯最好采用压力机冷锻，锻件温升不高于 400℃（400℃时锻件表面发蓝）。冷锻开坯接触面大、材料的组织均匀性好，可以减少气体杂质的污染。

3.4.2　轧制要求

通常采用冷轧，总加工率控制在板坯厚度的 80%~90%，道次加工率控制在板厚的 6%~8%。为确保轧制板材的表面质量，要求锻造成形的板坯坯料无缺陷、污染，辊面光洁。

3.4.3　清洗要求

退火前，钽材须经酸洗除去表面污染层。酸洗液用 65%~68%硝酸、95%~98%硫酸和不小于 40%的氢氟酸以 5:5:2 的体积比进行配置，酸洗后用水冲洗干净。

3.4.4　热处理规范

在 1×10^{-3} Pa 的真空状态下，随炉升温到 800℃，保温 1 h，钽材以不大于 20℃/min 的速度升温到 1 200~1 300℃，保温 2 h（合金加热到 1 300~1 600℃，保温 2.5 h），断电冷却到温度不大于 60℃出炉。

3.5　力学性能

钽及钽合金板带箔材的室温力学性能见表 10.3-39。

表 10.3-39　钽及钽合金板带箔材的室温力学性能

牌号	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率（标距 50 mm）/%	硬度 （HV，9.8 N）
Ta1	160~180	230~250	>30	≤100
Ta2.5 W	250~270	360~380	>25	≤160
Ta10 W	450~500	520~580	>15	≤260
EHTS	190~220	260~300	>25	≤120
Ta3N5	160~180	230~250	≥30	≤90
Ta4N5	160~180	230~250	>30	≤80
TGT	210~230	290~310	>30	≤130
HTS	280~340	380~410	>25	≤220

不同温度下，钽的力学性能见表 10.3-40。

表 10.3-40　不同温度下钽的力学性能

试验温度 /℃	-195	-75	25	100	205	320	430	540	655	760	870	980	1 095	1 205
屈服强度 /MPa	1 040	510	403	299	249	266	234	183	133	119	85	87	57	53
抗拉强度 /MPa	1 040	515	472	417	394	520	458	421	341	213	356	152	118	103
伸长率(标距 50 mm)/%	3.7	23.1	25.3	24.6	12.7	18.0	24.3	16.2	17.3	23.1	32.8	33.1	43.2	47.5

不同条件下，钽的弹性模量见表 10.3-41。

表 10.3-41　室温下钽的弹性模量

纯度/%	条件	测定方法	弹性模量/GPa
99.98	—	—	190
—	1 400℃退火	动态	191
99.99	冷加工，缩减 87%	静态	192
99.99	1 300℃退火	静态	189
99.99	1 300℃退火	静态	193
—	500℃退火	动态	189

3.6　工艺性能与要求

3.6.1　成形性能

钽材可塑性好，可进行冷锻、轧、冲、拉、旋、挤、弯等加工，热加工需在惰性气体保护状态下进行。其高性能的板带材（TGT）在表面生成氧化膜后，可连续深冲六道次加工成圆杯体（不需中间退火）。圆杯体深冲系数见表10.3-42。

表 10.3-42　钽板带材加工圆杯体的深冲系数

深冲道次	1	2	3	4	5	6
深冲系数/m	d/D_0（板厚 0.26~0.40 mm）					
Ta2	≥0.67	≥0.80	≥0.85	≥0.89	≥0.95	≥0.98
EHTS	≥0.67	≥0.80	≥0.85	≥0.89	≥0.95	≥0.98
TGT	≥0.58	≥0.78	≥0.82	≥0.85	≥0.92	≥0.95
FTa2	≥0.60	≥0.80	≥0.83	≥0.86	≥0.93	≥0.96

3.6.2 热处理工艺

在真空和1 200～1 300℃条件下进行热处理。根据装料量和材料厚薄来确定保温时间，箔材再结晶退火时不能叠放。

3.6.3 表面处理工艺

一般采用180#百叶纸砂轮除去表面起皮、刮痕等缺陷，再用Siavlies180#无纺研磨布机械抛光处理表面的划痕，使表面呈均匀状态。

3.6.4 切削与磨削性能

为了克服切削过程中产生粘刀、挤瘤和表面粗糙等现象，机加时需用冷却剂冷却（钻孔、攻丝、车螺纹时加四氯化碳冷却）。材料切削与磨削性能见表10.3-43。

表10.3-43　钽材切削与磨削性能

项　目	车削加工	刨削加工	铣削加工	磨削加工
加工速度/r·min⁻¹	200～250	8～10 m/min	250～300	不能磨削加工
切削量/mm	0.05～0.10	0.1～0.2	0.1～0.2	
冷却剂	猪油/乳化液	猪油/乳化液	猪油/乳化液	
刀具	W18Cr4V	W18Cr4V	W18Cr4V	

3.7 焊接性能

钽属容易焊接的难熔金属，一般采用真空或惰性气体保护焊接。

3.7.1 焊接特点

1）金属钽对杂质的浸入敏感　钽从300℃开始就强烈地与空气中的氢　氧、氮反应，生成脆性化合物，使金属硬度提高而塑性下降，对其塑－脆转变温度影响较大；碳、硅、硼与钽反应也生成脆性化合物，使塑性、韧性下降。因此，在焊接时防止污染是极为重要的。

2）热导率大　钽熔点较高，而且热导率也较大，因此要采用能量密度高的能源焊接。同时，焊接的保护范围要大，所用工器具不能污染焊接材料。

3.7.2 焊接工艺要点

焊接前须对焊件、焊丝等进行清理。焊件清理后进行酸洗，酸洗液采用65%～68%硝酸、95%～98%硫酸和不小于40%的氢氟酸以5:5:2的体积比进行配置，酸洗后用水冲洗干净，烘干；焊丝用丙酮进行脱脂。

3.7.3 焊接方法

常用的焊接方法有钨极氩弧焊、激光焊、电子束焊、扩散焊和钎焊等。

1）钨极氩弧焊　钨极氩弧焊一般在真空充氩容器内进行，对于无法在真空充氩容器内进行焊接的焊件，则可在空气中采用局部保护的方法进行。钽的钨极氩弧焊焊接参数见表10.3-44。

表10.3-44　钽的钨极氩弧焊焊接参数

被焊材料	板厚/mm	焊接电流/A	焊接电压/V	焊接速度/m·h⁻¹
钽	0.5	70～80	8～12	30～35
	1.0	130～140	10～12	25～30
	1.5	160～180	12～14	25～30

2）激光焊　激光焊可在氩气保护下或直接在大气中进行焊接。激光焊接的特点是热能量密度高、焊接速度快，焊缝窄、热影响区小、污染少，是钽带材焊接的最佳工艺。

3）电子束焊　钽的电子束焊焊接规范见表10.3-45。

表10.3-45　钽的电子束焊焊接范围

被焊材料	板厚/mm	加速电压/kV	速流/mA	焊接速度/m·h⁻¹
钽	0.5	18	60	26
	1.0	18	80	50

4）扩散焊　钽可采用真空扩散焊焊接。为了降低焊接温度，防止晶粒长大，也可在连接面上喷涂几十纳米厚的中间层进行扩散焊接。钽的扩散焊焊接规范见表10.3-46。

表10.3-46　钽的扩散焊焊接规范

焊接方法	材料	温度/℃	压力/MPa	时间/min
扩散焊	钽	1 650	11.8	20

5）钎焊　钎焊一般在真空炉中进行，真空度不低于10^{-2} Pa。

3.7.4 焊接强度

钽的焊接强度见表10.3-47。

表10.3-47　钽的焊接强度

焊件	板厚/mm	焊接方法	母材强度/MPa	焊接强度/MPa
钽	1.0	钨极氩弧焊	240	231
	1.0	激光焊	240	252

3.8 使用建议

高性能钽带材（TGT）可用作全钽钽电容器的外壳，材料的各向同性好、壳体上沿的制耳小、屈服强度与抗拉强度的差值大，便于多次冲压拉深。

高温长寿命钽材（HTS）和（EHTS）可用作真空高温炉炉件，如加热器的发热片、支架、隔热屏、坩埚等，在高温条件下能抑制钽材晶粒长大。

Ta1、Ta2、Ta2.5W可用作化学工业中热交换设备的防腐蚀构件、管材和内衬，仪器仪表的防腐件，稀土冶炼的坩埚等。

Ta10W可用作化学工业防腐蚀中的紧固件。

其他详见本章1.5。

4 金属钽溅射靶材

4.1 牌号、特点与应用

钽溅射靶材是通过压力加工获得的钽片材，化学纯度高、晶粒尺寸小、再结晶织构和三个轴向的一致性好，主要应用于光导纤维、半导体晶片和集成电路的溅射沉积镀膜。钽溅射靶材牌号、特点与应用见表10.3-48。

表10.3-48　钽溅射靶材牌号、特点与应用

牌号	特点与应用
Ta3N5	纯度高，用于电子行业光导纤维的溅射沉积镀膜
Ta4N	纯度高，用于半导体晶片的溅射沉积镀膜
Ta4N5	纯度高，用于电子行业集成电路的溅射沉积镀膜

4.2 化学成分

钽溅射靶材的化学杂质含量见表10.3-49。

4.3 规格与允许偏差

钽溅射靶材规格与允许偏差见表10.3-50。

表 10.3-49　钽溅射靶材的化学杂质含量（质量分数）（≤）　10^{-6}

元素＼牌号	Ta3N5	Ta4N	Ta4N5	分析方法	元素＼牌号	Ta3N5	Ta4N	Ta4N5	分析方法
Ag	1.0	1.0	0.5	GDMS	Pb	1.0	1.0	1.0	GDMS
Al	10	3.0	1.0	GDMS	Pd	1.0	1.0	1.0	GDMS
As	1.0	1.0	0.1	GDMS	Sb	1.0	1.0	1.0	GDMS
Au	1.0	1.0	1.0	GDMS	Si	10	1.0	1.0	GDMS
B	1.0	1.0	0.1	GDMS	Sn	5	1.0	1.0	GDMS
Bi	1.0	1.0	0.5	GDMS	Th	0.005	0.005	0.005	GDMS
Ca	5	1.0	1.0	GDMS	Ti	0.3	1.0	1.0	GDMS
Cd	1.0	1.0	1.0	GDMS	U	0.005	0.005	0.005	GDMS
Co	10	0.5	0.5	GDMS	V	5	1.0	1.0	GDMS
Cr	5	5.0	0.5	GDMS	W	100	50	25	GDMS
Cu	5	1.0	1.0	GDMS	Zn	5	1.0	1.0	GDMS
Fe	20	1.0	0.5	GDMS	Zr	20	5.0	1.0	GDMS
Ga	1.0	1.0	1.0	GDMS	K	1	0.4	0.5	GDMS
Ge	1.0	1.0	1.0	GDMS	Li	1	0.05	0.05	GDMS
In	1.0	1.0	1.0	GDMS	Na	1	0.4	0.5	GDMS
Ir	1.0	1.0	1.0	GDMS	C	40	30	30	LECO
Mg	5	1.0	1.0	GDMS	Cl	3	1	1	GDMS
Mn	5	0.5	0.5	GDMS	H	10	5	5	LECO
Mo	40	10	10	GDMS	N	40	40	30	LECO
Nb	300	50	50	GDMS	O	100	80	60	LECO
Ni	40	2.0	1.0	GDMS	S	30	20	20	LECO
P	1.0	1.0	1.0	GDMS					

注：1. Ta3N5 钽靶材金属杂质总含量不超过 500×10^{-6}。
2. Ta4N 钽靶材金属杂质总含量不超过 100×10^{-6}。
3. Ta4N5 钽靶材金属杂质总含量不超过 50×10^{-6}。
4. Ta4N 和 Ta4N5 钽靶材其余单个杂质元素含量不得超过 1×10^{-6}。
5. GDMS 为辉光放电质谱分析方法，见第6章1.8。

表 10.3-50　钽溅射靶材规格与允许偏差

牌号	厚度/mm	允许偏差/mm	直径/mm	允许偏差/mm	平面度/mm·mm^{-1}	粗糙度（R_a）/μm
Ta3N5	6.35	+0.254/-0	152.4	+0.254/-0.0	0.254	0.8
	6.35	+0.254/-0.254	304.8	+0.254/-0.254	0.381	0.8
	11.47	+0.51/-0.0	298.45	+0.51/-0.0	0.381	0.8
	12.70	+1.27/-0.0	654.05	+1.27/-0.0	0.508	0.8
Ta4N	7.62	+0.762/-0.0	322.58	+1.02/-0.0	0.381	0.8
	10.16	+0.076/-0.076	781.05	+0.076/-0.076	0.762	0.8
Ta4N5	7.88	+0.762/-0.0	494.03	+1.02/-0.0	0.381	0.8

4.4　冶金性能

4.4.1　Ta3N5 钽靶材

1）表面不得有裂纹、明显的坑点、油污和污痕。

2）钽板应具有等轴的、完全再结晶化的微观晶粒结构。

3）平均晶粒度应符合 ASTM 4.0 级（小于 80 μm 或更细，按 ASTM E112 标准要求检测），晶粒应以等轴晶为主，而且在整个厚度截面上尺寸均匀、稳定。

4）材料应具有某一位向占主导的一致织构，其他可任意取向，同时不应有任何大于 0.254 mm² 的 {100} 晶带。

5）靶材表面 200 倍放大检测不得有疏松和夹杂。

4.4.2　Ta4N 和 Ta4N5 钽靶材

1）表面不得有裂纹、划痕和污痕。

2）当板材或部件厚度小于 25.4 mm 时，应具有等轴的、完全再结晶化的微观晶粒结构；大于 25.4 mm 时，再结晶度不得小于 99%。

3）当板材或部件厚度小于 25.4 mm 时，平均晶粒度应符合 ASTM B 4.0 级（小于 80 μm）或更细，晶粒应以等轴晶为主，且在整个厚度截面上尺寸均匀、稳定；大于 25.4 mm 时，平均晶粒度应达到 ASTM B 2.5 级（小于 135 μm）或更细。

4）材料应呈（111）面和［112］向为主的结晶织构，并尽可能保证厚度截面织构均匀。

5）靶材表面 200 倍放大检测不得有疏松和夹杂存在。

编写：陈秦元（宁夏东方有色金属集团有限公司）
刘　瑞（宁夏东方有色金属集团有限公司）
颉维平（宁夏东方有色金属集团有限公司）
吴孟海（宁夏东方有色金属集团有限公司）
赵永升（宁夏东方有色金属集团有限公司）

第4章 铌及铌合金

1 铌及铌合金

金属铌的韧性、延伸性及低温加工性能好，但化学活性强、熔点高，其性能对杂质含量的多少十分敏感，仅百万分之几百的氧、氢或碳就可使铌变得又硬又脆。通常的熔铸方法不能生产出纯度高的金属铌及铌合金锭坯，真空高温烧结的粉末冶金法和电子束炉（EB）、真空自耗电弧炉（VAR）真空熔炼法是制取高纯铌及铌合金锭坯较理想的常用方法。

1.1 牌号、特点与应用

常用金属铌及铌基合金的牌号、特点与应用见表10.4-1。

表10.4-1 常用金属铌及铌基合金的牌号、特点与应用

类别		牌号		特点及应用
		国内牌号	国外近似牌号	
金属铌	铌粉	FNb-1、FNb-2、FNb-3	—	冶金级铌粉呈深灰色，主要用于铌烧结料、铸锭及加工材原料和合金添加剂等
	铌条	Nb-01、Nb-1、Nb-2	—	用于熔炼铌及铌合金锭；因其耐腐蚀性，用作冶金工业添加剂；因可沉淀硬化提高强度，用作超合金添加剂
	熔炼铌	NT-1、NT-2		
	铌锭	ND-特、ND-1、ND-2	RO4200、RO4210	热中子俘获截面小，抗液态金属腐蚀能力强，用于加工快中子增值反应堆的有关部件；耐腐蚀性，用于加工化学工业设备及组件用板棒材等
铌基合金		NbFe	NbFe	细化晶粒，提高强度，用作高强度低合金钢（HSLA）添加剂；防止晶间腐蚀，改善力学性能，用作不锈钢添加剂
		NbNi（VG）	NbNi	沉淀硬化提高强度，用作冶金工业添加剂
		Nb-1Zr	Nb-1Zr	热中子俘获截面小，抗液态金属腐蚀能力强，应用于原子能工业和高压钠灯工业
		C103	C103	高温高强度，用于航空航天工业
		Nb752	Cb752	高温高强度，用于航空航天工业
		C129Y	C129Y	高温高强度，用于航空航天工业
		Nb-50Ti	Nb-50Ti	超导性好，用于超导体技术；高强度，用于航空航天工业

1.2 化学成分与分类

1.2.1 化学成分

我国常用金属铌及铌基合金的化学成分见表10.4-2。

非国标金属铌及铌基合金的化学成分见表10.4-3。

美国材料试验协会标准（ASTM B391—96）规定工业生产铌及铌合金锭化学杂质含量见表10.4-4。

表10.4-2 我国常用金属铌及铌基合金的化学成分（质量分数） %

化学杂质	冶金级铌粉（YS/T 258—1996）			铌条（GB/T 6896—1998）			铌合金（GJB 957—1990）	铌合金	铌合金
	FNb-1	FNb-2	FNb-3	Nb-01	Nb-1	Nb-2	C103	C129Y	Nb752
Nb	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
O	0.20	0.20	0.50	0.05	0.15	0.1	≤0.023	<0.03	<0.02
H	0.005	0.005	0.01	—	—	—	≤0.002 0	<0.002	
C	0.05	0.05	0.08	0.02	0.03	0.5	≤0.015	<0.1	<0.1
N	0.04	0.06	—	0.03	0.05	0.1	≤0.015	<0.015	<0.02
Fe	0.01	0.05	—	0.005	0.03	0.1			
Si	0.005	0.01	—	0.005	0.006	0.003			
Ni	0.005	0.005	—	—	—	—			
Cr	0.005	—	—	—	—	0.03			
Ta	≤0.20	≤0.50	—	0.1	0.25	0.2	≤0.5		
W	0.005	0.01	—	0.005	0.01	—	≤0.5	9.0~11.0	9.0~11.0
Mo	0.003	0.005	—	0.005	0.005	—			
Ti	0.003	0.005	—	0.005	0.01	—	0.7~1.3		
Mn	0.003	0.005	—	—	—	—			
Cu	0.003	0.005	—	0.003	0.003	0.003			

续表 10.4-2

化学杂质	冶金级铌粉（YS/T 258—1996）			铌条（GB/T 6896—1998）			铌合金（GJB 957—1990）	铌合金	铌合金
	FNb－1	FNb－2	FNb－3	Nb－01	Nb－1	Nb－2	C103	C129Y	Nb752
P	—	—	0.01	—	—	0.02			
S	—	—	0.01						
Al	—	—	—	—	—	0.014			
Zr							≤0.7		2.0～3.0
Hf							9.0～11.0	9.0～11.0	
							其他元素总量≤0.3	Y＝0.2	

注：1. Nb－01、Nb－1 铌条断面无夹心，沿长度方向的挠度不大于1%，表面不得有氧化、渗碳、鼓泡和污染。
2. Nb－2 铌条表面不得有氧化和污染。
3. FNb－1、FNb－2 铌粉过100目筛，复验时筛上物应小于5%，FNb－3 铌粉过80目筛。

表 10.4-3　非国标金属铌及铌基合金的化学成分（质量分数）（≥）　%

牌号	Nb	O	C	N	H	Fe	Ni	Cr	Si	Pb	标准
ND－特	余量	0.02	0.003	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001		Q/NSL 015—93
ND－1	余量	0.01	0.005	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001		
ND－2	余量	0.015	0.01	0.01	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005		
NT－1	余量	0.04	0.01	0.03	0.002	0.01	0.005	0.005	0.03		Q/DFT 001—2000
NT－2	余量	0.06	0.02	0.04	0.002	0.02	0.005	0.005	0.05		
Nb63Ni－A	63.0	0.1	0.05	0.05		0.5	余量		0.25	0.005	Q/DFT 005—2001
Nb63Ni－B	61.0	0.2	0.1	0.08		0.5	余量		0.3	0.01	
Nb53Ni－A	56.0	0.1	0.05	0.05		0.5	余量		0.25	0.005	
Nb53Ni－B	54.0	0.2	0.1	0.08		0.5	余量		0.3	0.01	
牌号	Ta	Cu	W	Mo	Mn	Ti	Al	Zr	Sn	S	标准
ND－特	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001			Q/NSL 015—93
ND－1	0.15	0.001	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002			
ND－2	0.2	0.005	0.01	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005			
NT－1	0.1	0.003	0.003	0.005	—	0.005	—	0.005			Q/DFT 001—2000
NT－2	0.2	0.003	0.01	0.01	—	0.005	—	0.005			
Nb63Ni－A	0.2								0.005	0.01	Q/DFT 005—2001
Nb63Ni－B	0.2								0.02	0.02	
Nb53Ni－A	0.2								0.005	0.01	
Nb53Ni－B	0.2								0.02	0.02	

注：1. Q/NSL 015－93、Q/DFT 001—2000、Q/DFT 005—2001 为宁夏东方有色金属集团企业标准。
2. 铌锆锭的 Zr、O 含量根据用户要求配制，其余杂质元素要求同表 10.4-2。

表 10.4-4　美国材料试验协会标准铌及铌基合金锭的最大化学杂质含量（质量分数），（另有规定除外）%

化学杂质	1型 RO4200	2型 RO4210	3型 RO4251	4型 RO4261
C	0.01	0.01	0.01	0.01
N	0.01	0.01	0.01	0.01
O	0.015	0.025	0.015	0.025
H	0.001 5	0.001 5	0.001 5	0.001 5
Zr	0.02	0.02	0.8～1.2	0.8～1.2
Ta	0.1	0.2	0.1	0.2
Fe	0.005	0.01	0.005	0.01
Si	0.005	0.005	0.005	0.005

续表 10.4-4

化学杂质	1型 RO4200	2型 RO4210	3型 RO4251	4型 RO4261
W	0.03	0.05	0.03	0.05
Ni	0.005	0.005	0.005	0.005
Mo	0.010	0.010	0.010	0.010
Hf	0.02	0.02	0.02	0.02
B	0.000 2	—	0.000 2	—
Al	0.002	0.005	0.002	0.005
Be	0.005	—	0.005	—
Cr	0.002	—	0.002	—
Co	0.002	—	0.002	—

铌合金具有好的高温强度和低温塑性，以及优良的加工和焊接性能，但抗氧化性能较差。我国铌及铌基合金和国外典型铌基合金化学成分分别见表10.4-5和表10.4-6。

国内外生产和研制的铌基合金见表10.4-7。

表10.4-5 我国生产的铌及铌基合金化学成分（质量分数）

牌号	化学成分/%									化学成分/10^{-6}			国外近似牌号
	Nb	W	Mo	Ta	V	Hf	Zr	Ti	Y	C	O	N	
Nb	余量	0.05	0.05	0.1	0.02	0.01	0.05	0.05	0.001	100	300	300	反应堆级
Nb-1Zr	余量	0.05	0.1	0.1	0.02	0.02	0.8~1.2	0.05		100	300	300	Nb-Zr
Nb-5Zr	余量						4.0~5.6			100	400	100	D-14
Nb-5V	余量				4.5~5.6					200	200	200	B-33
Nb-10Hf-1Ti	余量					9~11	<0.7	0.7~1.3		<100	<300	<300	C-103
Nb-10W-10Ta	余量	9~11		9~11						10	90	10	SCb-291
Nb-28Ta-10W-1Zr	余量	10~12		26~29			0.6~1.1			100	300	150	FS-85
Nb-10Ti-5Zr	余量						4~6	9~11		10	400	100	D-36
Nb-32Ta-1Zr	余量			30~35			0.8~1.2			<100	<500	<200	FS-82
Nb-10Mo-10Ti-0.1C	余量		9~11					9~11		800~1 200	250	70	D-31
Nb-10W-1Zr-0.1C	余量	9~11					0.75~1.25			800~1 200	<400	<100	D-43
Nb-10W-2.5Zr	余量	9~11					2~3			10	<200	<200	Cb-752
Nb-10W-10Hf	余量	9~11				9~11				<1 000	<300	<150	C-129
Nb-15W-5Mo-1Zr-0.1C	余量	15	5				1			140~800	300~600		F-48
Nb-20W-10Ti-6Mo	余量	20	6					10			100	150	D-41
Nb-5V-5Mo-1Zr	余量		5		4.5~5		0.85~1.3			200	300	200	B-66
Nb-10W-3Mo-2Hf-0.1C	余量	11	3			2				800			Su-16
Nb-17W-3.5Hf-0.1C	余量	17				3.5				1 000			Su-31
Nb-10W-2V-3.5Zr-0.6Ti	余量	10			2		3.5	0.6					P535
Nb-10W-1.2Zr	余量	9~11					1~1.5			340	250		PH-5
Nb-5W-5Mo-1.2Zr	余量	4.5~6	4.5~6				1~1.5			260	280		PH-6
Nb-15W-28Hf-4Ta-2Zr-0.1C	余量	15		4		28	2			1 000	<300	<300	WC3015

表10.4-6 国外典型铌基合金的化学成分（质量分数） %

牌号	W	Mo	Ta	V	Hf	Ti	Zr	C	O	N	Nb
Nb-1Zr	10						1	0.005	0.010	0.005	余量
FS-85			28				1	0.004	0.006	0.005	余量
Nb-753				5			1.25	0.005	0.010	0.007 5	余量
B-66		5		5			1	0.006	0.012	0.006	余量
D-36						10	5	0.006	0.010	0.004	余量
F-48	15	5					1	0.05~0.1	0.030	0.010	余量
AS-30	20						1	0.1	0.010	0.010	余量
SU-31	17				3.5			0.1			余量
RN-6	5	5					0.001 2	0.026	0.028		余量
C103					9~11	0.7~1.3	<0.7	<0.01	<0.03	<0.03	余量
C129Y	9~11				9~11			<0.1	<0.03	<0.015	余量
Nb752	9~11						2~3	<0.1	<0.02	<0.02	余量

表 10.4-7　国内外生产和研制的铌基合金的化学成分（质量分数）

国别	牌号	研究单位	化学成分/%								化学成分/10^{-6}			状况
			Nb	W	Mo	Ta	V	Hf	Zr	Ti	C	O	N	
中国	Nb-Ta-W	宁夏东方有色金属集团公司	余量	0.3~0.5		0.3~0.5								生产
	Nb521	宁夏东方有色金属集团公司	余量	4.7~5.5	1.7~2.5				0.7~1.2					研制
美国	Cb-1Zr	—	余量	—	—	—	—	—	1	—	50	100	50	生产
	SCb-291	扇钢公司	余量	10	—	10	—	—	—	—	60	100	100	生产
	FS-85	扇钢公司	余量	10	—	28	—	—	1	—	40	60	50	生产
	Cb-752	联合碳化物公司	余量	10	—	—	—	—	2.5	—	40	60	80	生产
	C-103	华昌-波音公司	余量	—	—	—	—	10	0.7	1	150	225	150	生产
	C-129Y	华昌-波音公司	余量	10	—	—	—	10	—	0.2Y	150	225	150	生产
	D-14	杜邦公司	余量	—	—	—	—	—	5	—	60	100	40	生产
	D-36	杜邦公司	余量	—	—	—	—	—	5	0	60	100	40	生产
	D-43	杜邦公司	余量	10	—	—	—	—	1	—	1 000	100	40	生产
	AS-30	通用电气公司	余量	20	—	—	—	—	1	—	1 000	100	100	发展中
	AS-55	通用电气公司	余量	5	—	—	—	—	1	0.2Y	600	200	250	发展中
	Cb-1	通用电气公司	余量	30	—	—	—	—	1	—	600	100	300	发展中
	Cb-2	通用电气公司	余量	30	—	—	—	—	1	5	600	100	30	发展中
	B-88	威斯汀豪斯公司	余量	28	—	—	—	2	—	—	670	30	40	发展中
英国	SV-16	帝国金属公司	余量	11	3	—	—	2.0	—	—	0.080	—	—	生产
	SV-31	帝国金属公司	余量	17	—	—	—	3.5	—	—	0.100	—	—	发展中
法国	P3553M	—	余量	10	—	—	2	—	3.5	0.6	3000	—	—	
俄罗斯	PH-6	—	余量	4.5~6.0	4.5~6.0				1~1.5		260	280		
	PH-6e	—	余量	4.5~6	4.5~6.0				1~1.5		1 000	-300	<100	
	5BMЦY	—	余量	5	2				1		800	100	100	
	5BMЦ	—	余量	5	2				1		900	100	100	
	$HB_{10}T_3Ц$	—	余量	10					1	3				
	$HB_{10}T_3ЦY$	—	余量	10	5				1	3	500	200	200	
	$HB_{15}T_2Ц$	—	余量	15					1	2	400	40	50	
	$HB_{20}T_2Ц$	—	余量	20					1	2	800	200	200	
	D-31	—	余量		10.0					10.0				
	MTS30	—	余量						30					
	MTS50	—	余量						50					
	N-U1	—	余量								1 000			
	N-U15	—	余量								1 500			
	NYU30	—	余量						30					
	NV10MST3TS	—	余量	9.4	5.98				1.65	2.75	500	200	200	
	NYU50	—	余量						50					
	SVMTSU	—	余量	4.9	2.0				1.5		800	100	100	H<0.001%
	SVTTS	—	余量	4.5		2			3.45		900	100	100	
	TN75	—	余量			25								
	VN1	—	余量		5							300	500	H<0.065%

续表 10.4-7

国别	牌号	研究单位	化学成分/%								化学成分/10^{-6}			状况
			Nb	W	Mo	Ta	V	Hf	Zr	Ti	C	O	N	
俄罗斯	VN2	—	余量		3.8~5.2	0.02					0~500	300	500	
	VN2A	—	余量		3.5~4.7				0.5~0.9		500	300	500	H<0.065%
前苏联	VN2AE	—	余量		3.5~4.7				0.5~0.9		500	200	300	H<0.005%
	VN2AEM	—	余量		6.0~8.0				0.5~0.9		500~900	200	300	H<0.005%
	VN3	—	余量		4.0~5.2				0.8~2.0		800~1 600	300	400	H<0.005%
	VN4	—	余量		8.5~10.5				1.0~2.0		2 500~4 000	400	600	H<0.005%
	VN5A	—	余量		5.0~7.0	REM0 0.09~0.15			0.5~0.95		800~1 500	300	500	H<0.05% Al: 0.005%
	VN7	—	余量							40	600~1 000			Al: 3.0~7.0%
	2SN1	—	余量		5.8								500	
	2SN2	—	余量	4										
	2SN3	—	余量	16.5							200			
	2SN3-U1	—	余量	16.5							1 000			
	2SN3-U15	—	余量	16.5							1 500			
	3SN1	—	余量	2.2	6.7									
	3SN2	—	余量	5.0	5.2									
	3SN3	—	余量	8.0	3.8									
	3SN4	—	余量	16.5					1.8		280			
	3SN4-U1	—	余量	16.5					0.5		1 000			

1.2.2 合金分类

在难熔金属中，铌的密度低（8.6 g/cm³），有良好的室温塑性和加工性能。由于有这些优点，铌合金的设计、加工、制造和应用，一直受到高温材料科学工程科学家及航天科学工程设计师们的关注。1950年以来，世界各先进国家为铌及铌合金材料科学工程的研制和发展投入了大量人力、物力和资金，研制成功了一系列可用于600~1 600℃环境中使用的各种铌合金。铌合金的分类一般按使用特性和强度来划分。其中结构铌合金有5类：①低强度铌合金；②中强度铌合金；③高强度铌合金；④低密度铌合金；⑤间隙化合物强化的高强度铌合金。按使用特性进行分类的铌合金有：①弹性铌合金；②超导铌合金；③抗氧化铌合金；④恒膨胀铌合金等。

下面介绍5类结构铌合金。

1）低强度铌合金　以铌为基体金属，添加ⅣB族Ti、Zr、Hf等元素，形成固溶体强化合金，如Nb-1Zr合金，Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr合金，在室温环境中其强度 σ_b = 320~420 MPa、伸长率 δ = 20%~40%，熔焊性能良好，在0.37~0.47$T_{熔}$温度和真空条件下，经1 000 h时效处理后，其塑性-脆性转变温度（DBTT）仍低于室温。这类合金可用于空间核发电设备的涡轮泵和液体碱金属输送管道，以及宇宙飞船、卫星、导弹的姿态控制和机动发动机的推力室身部延伸段，如美国R-4D发动机。

2）中强度铌合金　以铌为基体金属，添加不超过10%的钨、钼、钽、钒、钛、锆、铪等金属元素与少量的碳元素，形成固溶强化和少量的 ZrO_2（斜方结构）与（Nb、Zr）C沉淀强化相结合的铌合金，如Nb752（Nb-10W-2.5Zr）、D43（Nb-10W-1Zr-0.1C）、S_{cb}291（Nb-10W-10Ta）、D31（Nb-10W-10Ti）、B33（Nb-5V）、C-129Y（Nb-10W-10Hf-0.1Y）等合金。在室温环境下，这些合金的强度 σ_b = 450~600 MPa、伸长率 δ = 20%~30%，在1 000~1 400℃之间仍有相当高的强度。由于这类合金对氢、氧、氮等间隙元素比较敏感，其DBTT较高，在焊接状态的DBTT一般在室温以上。因此，在生产和使用时，必须严格控制氢、氧、氮的污染，其氧、氮含量必须控制在 80×10^{-6} 以下。这类合金适用于制造铆接和紧固连接的构件，如蒙皮、螺栓、螺母等。

3）高强度铌合金　以铌为基体金属，添加大量的钨、钼、钽、钛、锆等金属元素和少量的碳等元素，形成高度固溶强化与（Nb、Zr）C沉淀强化相结合的铌合金，如AS-30（Nb-15W-5M_0-5Ti-1Zr）、FS-85（Nb-28Ta-10W-1Zr）、Su31（Nb-17W-3.5Hf-0.12C）等合金。这类合金在1 300~1 600℃区间有相当高的抗拉强度，蠕变强度和疲劳强度，如Su31合金在1 430℃下10 h、100 h的应力断裂强度分别为84 MPa和56 MPa，蠕变强度分别为63 MPa和28 MPa。这类合金适用于高温构件的制造。

随着铌合金材料和航天科学及工程的进步与发展，铌合金的强化设计、生产和制造加工又进入了一个新阶段，并成功研制出了一批新的有应用前景的铌合金：低密度铌合金，间隙化合物强化的高强度铌合金。

4）低密度铌合金　表10.4-5、10.4-6中列出的铌合金都有两种共同的弱点，第一，合金的密度都高于铌的密度，

第二，合金的高温抗氧化性能都很差。在高温下使用时，都必须在合金表面上加涂抗氧化涂层，而且，当表面抗氧化涂层被破坏后，合金基体也立即破坏，即“灾难性”破坏。因此，客观上要求有一类能满足在使用条件下既有低的密度和高强度，又有良好的抗氧化性能的新的铌合金，以满足先进飞机、飞船、导弹等减轻自身重量，增大有效载荷，增大射程，节约燃料的目的。研制这类新的铌合金对于发展未来的星际之间的交通运输和建立空间大型试验工厂都具有重要意义。

研究结果表明，以铌为基体金属，添加大量的钨、钼、钽、钒、钛、锆、铬、锡与碳等元素，形成高度固溶强化和 Ti_3Al、(Nb、Zr) C 等化合物沉淀强化相结合的铌合金，如 Nb-45Ti-15Al、Nb-45Ti-5Hf-5V-0.5Zr-0.1C（摩尔分数）、Nb-38Ti-5Hf-5V-5Cr-2Sn-0.1C（摩尔分数）等合金。这些合金在室温下的密度为 5.9~6.9 g/cm³，是铌密度的 70%~80%；在合金表面不加涂抗氧化涂层下，可在 550~800℃大气环境中使用而不被氧化，在加涂抗氧化涂层条件下，可在 800~1 300℃大气环境中使用，且当表面涂层破坏后，合金基体不会立即被烧穿和破坏。美国 Pratt and Whitney 公司已用 Nb-Ti-Al 这类合金制造了 250 000 件以上的美国空军飞机发动机排气管道，俄罗斯也已将 Nb-Ti-Al 合金用于飞机发动机的排气管道的制造。Nb-Ti-Al 合金的力学性能见表 10.4-8。

表 10.4-8 Nb-Ti-Al 合金的力学性能

试验温度 /℃	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	断裂强度① /MPa	断裂强度② /MPa
20	1 060	1 200	14.5		
500	850	1 000	21.0		
600	890	990	18.0	610	230
700	870	930	14.0	360	210

① 100 小时光滑试样应力断裂强度。
② 100 小时缺口试样应力断裂强度。

5）间隙化合物强化的高强度铌合金 表 10.4-5 中列举的那些铌合金已不能满足今天航天工程技术的要求，研制一种既保持现有高强度铌合金的塑性，又具有更高强度的铌合金便成为材料科学家的重要任务。在研究分析 $Nb-M^{IV}X$ (M^{IV}-Ti、Zr、Hf，X-O、N、C) 二元系相图的基础上，提出了用热力学上最为稳定的 $M^{IV}O_2$、$M^{IV}N$ 和 $M^{IV}C$ 化学化合物添加到铌基体金属中，形成高度沉淀强化和弥散强化的新一代铌合金，表 10.4-9 中列出了其两组合金的浓度范围。这些合金在 1 100~1 400℃区间都有很高的强度，如 Nb-0.3% ZrO_2（质量分数）合金在 1 300℃/1 h 再结晶状态的室温强度 σ_b = 300 MPa、伸长率 δ = 20%；在 1 200℃下的强度 σ_b = 120 MPa、伸长率 δ = 36%。又如 Nb-4%ZrN（体积分数）合金在淬火和时效状态，其室温强度 σ_b = 850 MPa、伸长率 δ = 16%，在 1 200℃下的强度 σ_b = 480 MPa；该合金还可添加 10%Mo（质量分数）进一步固溶强化，其室温强度 σ_b = 950 MPa、延伸率 δ = 8%，在 1 200℃下的强度 σ_b = 550 MPa、伸长率 δ = 10%。同时，这种类型的合金在室温和 800℃以上温度下，其合金铸锭都有较好的加工塑性。因此，关注这类合金的研制和发展是很有意义的。

1.3 化学性能

1.3.1 耐腐蚀性能

金属铌对大多数酸、碱、盐和液态金属的抗腐蚀性能很强。除氢氟酸外，在 100℃以下金属铌对大多数有机酸和矿物酸溶液有很好的抗腐蚀性，这是由于铌生成了一层薄的氧化膜，能够保护在它下面的金属不被腐蚀。铌不溶于王水和浓硝酸，但溶于硝酸和氢氟酸的混合液，氢氟酸对铌有缓慢的作用。金属铌在酸溶液中的腐蚀参数见表 10.4-10、在碱溶液中的腐蚀参数见表 10.4-11、在盐溶液中的腐蚀参数见表 10.4-12、在液态金属中的抗侵蚀性见表 10.4-13。金属铌、锆、钽、钛在各种溶液中的耐腐蚀性能比较见表 10.4-14，比较可知，钽、铌及钽的合金是化工设备的重要结构材料。

表 10.4-9 $Nb-M^{IV}X$ 沉淀强化和弥散强化的浓度范围

合金	第 1 组		第 2 组	
	X（质量分数）/%	$M^{IV}X$（体积分数）/%	X（质量分数）/%	$M^{IV}X$（体积分数）/%
Nb-ZrO_2	0.01~0.10	0.2~0.6	0.15~0.4	0.8~2.3
Nb-HfO_2				
Nb-ZrN	0.1~0.6	1.5	0.7~2.0	6~16
Nb-HfN		1.6		7~17
Nb-ZrC	0.05~0.35	1~3.5	0.4~2.0	4.5~17.0
Nb-HfC				

表 10.4-10 铌在酸溶液中的腐蚀参数

酸溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度 /mm·a⁻¹
盐酸	1	煮沸	0
盐酸	15	室温~60	0
盐酸	15	100	0.025
盐酸	30	35	0.025
盐酸	30	60	0.05
盐酸	30	100	0.125
盐酸	37	室温	0.025
盐酸	37	60	0.25
盐酸	37% + Cl_2	60	0.5
盐酸	10% + 0.1% $FeCl_3$	煮沸	0.025
盐酸	10% + 0.6% $FeCl_3$	煮沸	0.125
盐酸	10% + 35% $FeCl_2$ + 2% $FeCl_3$	煮沸	0.05
盐酸	80% + 20% HNO_3	30	0.025
硝酸	30% + 200×10⁻⁶F⁻¹	80	0.125
硝酸	30% + 100×10⁻⁶F⁻¹	80	0.125
硝酸	30% + 10×10⁻⁶F⁻¹	80	0.025
硝酸	50% + 50×10⁻⁶F⁻¹	80	0
硝酸	50	80	0.125
硝酸	65	室温	0
硝酸	65	煮沸	0.025
硝酸	70% + 200×10⁻⁶F⁻¹	80	0.5
硝酸	70% + 50×10⁻⁶F⁻¹	80	0.025
硝酸	70% + 100×10⁻⁶F⁻¹	80	0.125
硝酸	70	250	0.025
磷酸	50	30	0

续表 10.4-10

酸溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/mm·a^{-1}
磷酸	50	90	0.125
磷酸	60	煮沸	0.5
磷酸	85	室温	0.002 5
磷酸	85	88	0.05
磷酸	85	100	0.125
磷酸	85	155	3.75
磷酸	85	煮沸	3.75
磷酸	85% + 4% HNO_3	88	0.025
磷酸	30% + 5 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.25
磷酸	40% + 5 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.25
磷酸	50% + 5 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.5
磷酸	68% + 3.5% HNO_3 + 5%乙酸	45	0.125
硫酸	5 ~ 40	室温	0
硫酸	25	100	0.125
硫酸	98	室温	变脆
硫酸	10	煮沸	0.125
硫酸	25% + 200 × $10^{-6}Cl^{-1}$ + 5 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.25
硫酸	40	煮沸	0.5
硫酸	40% + 2% $FeCl_3$	煮沸	0.25
硫酸	60	煮沸	1.25
硫酸	60% + 0.1 ~ 1% $FeCl_3$	煮沸	0.5
硫酸	20% + 7% HCl + 50 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.5
硫酸	20% + 7% HCl + 100 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.5
硫酸	20% + 7% HCl + 10 × $10^{-6}F^{-1}$	煮沸	0.25
硫酸	50% + 20% HNO_3	50 ~ 80	0
硫酸	50% + 20% HNO_3	煮沸	0.25
硫酸	60	90	0.05
硫酸	65	153	2.5
硫酸	70% + 200 × $10^{-6}CuCl_2$	158	> 5.0
硫酸	70% + 1 000 × $10^{-6}CuCl_2$	153	2.5
硫酸	70% + 10 000 × $10^{-6}CuCl_2$	154	2.5
硫酸	70	167	5.0
硫酸	70% + 15% Cr^{+3}	100	0
硫酸	70% + 15% Cr^{+3}	125	0.125
硫酸	70% + 15% Cr^{+3}	煮沸	3.75
硫酸	72% + 3% CrO_3	100	0.025
硫酸	72% + 3% CrO_3	125	0.125
硫酸	72% + 3% CrO_3	煮沸	3.75
乙酸	5 ~ 99.7	煮沸	0
乙酸	50% + 50%乙酸酐	煮沸	0.025
硝酸与氢氟酸混合液	—	20 ~ 100	迅速溶解

续表 10.4-10

酸溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/mm·a^{-1}
氢氟酸	40	20 ~ 100	溶解
草酸	10	煮沸	1.25
草酸	饱和水溶液	19 ~ 26	变脆
甲酸	10	煮沸	0
甲酸	50	煮沸	0.025
柠檬酸	10	煮沸	0.025
乳酸	10 ~ 85	煮沸	0.025
酒石酸	20	室温 ~ 煮沸	0

表 10.4-11 铌在碱溶液中的腐蚀参数

碱溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/mm·a^{-1}
NaOH	1 ~ 40	室温	0.125
	1 ~ 10	98	变脆
	5	20	0.188 5
	5	100	变脆
	40	110	很快溶解
KOH	5 ~ 40	室温	变脆
	1 ~ 5	98	变脆
	5	20	0.188 5
	5	100	变脆
	40	100	很快溶解
NH_4OH	—	室温	0

表 10.4-12 铌在盐溶液中的腐蚀参数

盐溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度/mm·a^{-1}
$AlCl_3$	25	煮沸	0.005
$Al_2(SO_4)_3$	25	煮沸	0.000
$AlK(SO_4)_2$	10	煮沸	0.000
$CaCl_2$	70	煮沸	0.000
$CaCl_2$	0.2%或0.1% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 100 × $10^{-6}CaF_2$	80	0.025
$CaCl_2$	0.2%或0.1% $MgCl_2$	80	0.25
$CaCl_2$	0.2%或0.1% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 2 800 × $10^{-6}CaF_2$	80	0.025
$CaCl_2$	2%或1% $MgCl_2$	80	0.125
$CaCl_2$	6.6%或3.3% $MgCl_2$ + 200 × 10^{-6} NaF + 9 800 × $10^{-6}CaF_2$	80	0.025
$CaCl_2$	6.6%或3.3% $MgCl_2$	80	0.025
$Cu(NO_3)_2$	40	煮沸	0.000
$CuSO_4$	40	104	0.025

续表 10.4-12

盐溶液	溶液浓度（质量分数）/%	温度/℃	腐蚀速度 /mm·a⁻¹
$FeCl_3$	10	室温～煮沸	0.000
Fe^{+3}	12% + HCl	66	0.000
$HgCl_2$	饱和溶液	煮沸	0.002 5
H_2SiF_6	10	90	5.0
HSO_3NH_2	10	煮沸	0.025
K_2CO_3	1～10	室温	0.025
K_2CO_3	10～20	98	脆化
K_3PO_4	10	室温	0.025
$MgCl_2$	47	煮沸	0.025
NaCl	饱和溶液 pH=1	煮沸	0.025
NaCl	5%或0.5%乙酸	100	0.000
Na_2CO_3	10	室温	0.025
Na_2CO_3	10	煮沸	0.5
$NaHSO_4$	40	煮沸	0.125
NaOCl	6	50	1.25
Na_3PO_4	5～10	室温	0.025
Na_3PO_4	2.5	98	脆化
NH_4Cl	40	煮沸	0.025
NH_2SO_3H	10	煮沸	0.025
$NiCl_2$	30	煮沸	0.000
$Ni(NO_3)_2$	40	104	0.025
$ZnCl_2$	40～70	煮沸	0.000
$ZrCl_4$	70	煮沸	0.000
$ZrCl_4$	88	煮沸	0.000

表 10.4-13 铌抗液态金属侵蚀能力

金属	熔点/℃	抗侵蚀能力/mil①·a⁻¹		
		300℃	600℃	800℃
Na、K	-12.3、-98.3	>1	<1	<1
Li	186	<1	<1	<1
Mg	651	—	<1	—
Hg	-38.8	<1	<1	—
Ga	29.8	<1	>1	—
Pb	327	<1	<1	<1
Bi-Pb	125	<1	<1	<1
Bi-Pb-Sn	97	<1	<1	—
Bi	271.3	<1	<1	<1

① 1 mil = 10^{-3} in = 25.4×10^{-6} m。

1.3.2 抗氧化性能

铌在大气中和低温状态下，由于保护性氧化膜的厚度增加，氧化速度减慢，其反应呈抛物线规律。在高于 400℃时，氧化膜破坏、脱落，氧化速度加快，其反应呈线性规律。在干燥大气中，600℃时，铌的氧化是线性关系，如果增加大气湿度，氧化速度加快。在 1 200℃时，湿度对氧化速度几乎没有影响。

表 10.4-14 铌、锆、钽、钛在各种溶液中的耐腐蚀性能比较

介质	铌	锆	钽	钛
盐酸	尚好	非常好	非常好	差
硫酸	尚好	很好	非常好	差
无氯氧化溶液	非常好	非常好	非常好	非常好
含氯氧化溶液	非常好	差	非常好	非常好
硝酸	非常好	非常好	非常好	很好
含氟酸	好	非常好	非常好	好
H_2O_2	好	差	差	差
乙酸	非常好	非常好	非常好	非常好
NaOH	变脆	很好	变脆	变脆

铌的氧化过程一般分为三个阶段：①温度低于 375℃，保护性氧化膜形成。②温度为 400～500℃，保护性氧化膜向非保护性氧化膜转变。③温度高于 500℃，非保护性氧化膜形成。常温下，铌在空气中很稳定，但在高温下抗氧化性能较差。加热到 300℃以上开始氧化，随着温度的升高，氧化反应速度增加。在氧气气氛中，氧气压力对铌的氧化影响很大，温度升到 800℃以上，粉末状金属铌剧烈氧化，甚至燃烧。氧在铌中首先形成固溶体，溶解度随着温度的升高而增加，随后氧化成低价氧化物，最终形成五氧化物。铌在氧化过程中表面颜色也发生变化，铌在大气中的氧化状况见表 10.4-15。

表 10.4-15 铌在大气中的氧化状况

温度/℃	增重/mg·cm⁻²·d⁻¹	颜色变化
180	0.000 0	很弱的淡黄色
215	0.000 0	浅黄色
230	0.000 02	明显的黄色
260	0.000 05	明亮的黄铜黄色，有些紫红色斑点
280	0.000 12	紫红色，明亮的蓝色和黄色区域
300	0.000 18	明亮的蓝色
325	0.000 44	蓝绿色
350	0.000 67	暗蓝绿色
390	0.007 60	非常暗，形成白色氧化物

1.3.3 吸气性能

铌是活性金属，吸气性能强，能吸收氧、氢、氮及其他气体。

氧在铌中的作用：在低温和高温下，铌和氧的反应如前所述。氧在铌中的固溶度最大不超过 0.72%，500℃时为 0.25%，固溶度随温度降低而减少。氧铌固溶体的分解压力较高，它随温度的升高而急剧增高。高温高真空下氧几乎能全部除去。

氢在铌中的作用：理论上，在室温下铌是不溶解氢的，但加热至高温活化，铌在室温时能连续溶解氢至出现 $NbH_{0.86}$，最终为 NbH。氢在铌中的溶解度随温度升高而降低。铌中溶解氢时，开始形成固溶体，而后生成氢化物。铌的氢化物是灰色的脆硬物质，因此铌在氢中加热可使其变脆，反应产物在真空下加热时，又可以分解。在 300～350℃和真空下反应产物可以分解，利用此性质可以制取铌粉。不同温度下氢在铌中的溶解度见表 10.4-16。

表 10.4-16 不同温度下氢在铌中的溶解度

温度/℃	20	200	300	350	400	450	500	550	600	700	800	900
溶解度 /$cm^3 H_2$·$(gNb)^{-1}$	104.2	93.3	88	83.6	76.8	65.6	47.4	29.7	18.5	9.7	6.1	4.0

氮在铌中的作用：氮进入铌中形成固溶体和化合物，铌的氮化物有两种；NbN 和 Nb_2N。NbN 的超导转变温度约15.25 K。氮在铌中溶解度小于4.8%（摩尔分数），500℃约0.01%（摩尔分数），1 150℃约0.05%（摩尔分数），铌溶解氮后可变脆。氮从固溶体析出又使铌软化，氮在铌中溶解度随温度的升高而增大，见图10.4-1。

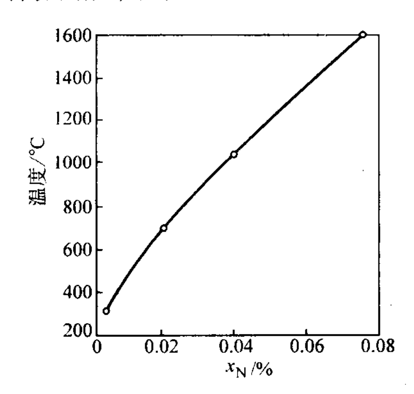


图 10.4-1 氮在铌中的溶解度

1.4 物理性能

1.4.1 金属铌物理性能

金属铌的一般物理性能见表10.1-1。

1.4.2 铌合金物理性能

国外某些铌合金的物理性能见表10.4-17。

国外某些铌合金的力学性能见表10.4-18。

美国生产的金属铌及铌合金的高温性能见表10.4-19。

1.5 使用建议

铌及铌合金熔点高、耐腐蚀、冷加工性能好等优良性能，使之在化学、电子、电光源、航空航天等工业领域得到了越来越广泛的应用。

1.5.1 化学工业

铌的化学性质与钽类似，除了氟、氢氟酸、含氟离子的酸性溶液，发烟硫酸和强碱以外，在大多数的介质中都不受腐蚀。因此，铌及铌合金大量用于制造化学工业的反应容器和热交换器，以及电光源行业的高压钠灯电导管。

1.5.2 航空航天工业

铌具有密度小、熔点高、高温比强度大、成形性好、热中子俘获截面小等优异性能，具有良好的应用前景。铌基高温合金在航空航天工业中得到了广泛的应用，如 FS-85、C103 合金分别被用作航天飞机发动机的结构材料和火箭喷嘴，喷气飞机的热交换管等，Nb-1Zr 合金还可用作反应堆内部元件和包套材料等。

1.5.3 电子行业

铌及铌锆合金在电子行业中用于制造高压钠灯。在铌中加入锆可明显提高材料的抗氧化性能和强度，绝大多数的铌锆合金被加工成毛细管或丝材用于制造高压钠灯的电导管等。

表 10.4-17 国外某些铌合金的物理性能

牌号	组分	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	再结晶温度/℃	退火温度/℃	伸长脆性转变温度/℃
Cb-752	Nb-10W-2.5Zr-0.05Mo-0.15Ta-0.1Hf	8.83		4.5（1 203℃）	1 023~1 371	982~1 093	-196
Fs-85	Nb-11W-27.5Ta-0.05Mo-0.9Zr-0.1Hf	10.61	2 592	5.0（1 316℃）	1 093~1 371	1 010	-196
SCb-291	Nb-10W-10Ta-0.05Mo-0.1Hf-0.1Zr	9.61	2 599	7.8（1 399℃）	1 316~1 399	1 093	-196
D-43	Nb-10W-1Zr-0.1C	9.03	2 593	4.5（1 203℃）	1 316	1 203	-73
C-103	Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr-0.1W-0.1Mo-0.05Ta	8.86	2 349	4.5（1 203℃）	1 038~1 316	871	-196
C-129Y	Nb-10W-10Hf-0.5Ta-0.7Zr-0.1Mo-0.4Y	9.50	2 399	4.73（1 371℃）	1 038~1 093	982	-196
B-66	Nb-5Mo-5V-1Zr-0.5Ta-0.02W	8.45	2 300	4.91（954℃）	1 203~1 371	1 093	-196
Cb-1Zr	Nb-1Zr-0.1Ta-0.01Hf-0.03W -0.01Mo	8.66	2 400	3.74（1 649℃）	982~1 203	899~982	-196

表 10.4-18 国外某些铌合金的力学性能（21℃）

牌号	弹性模量 /MPa	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率（标距50.8 mm）/%
Cb-752	112 490	562.5	471.1	27
FS-85	140 620	604.7	485.1	22
SCb-291	492 20	527.3	421.9	25
D-43	922 10	689.0	548.4	16
C-103	112 490	428.9	295.3	20
C-129Y	105 460	632.8	534.3	25
B-66	107 570	689.0	520.3	15
Cb-1Zr	105 460	351.5	260.1	15

表 10.4-19 美国生产的金属铌及铌合金的高温性能

牌号	组分	产品形式	温度/℃	抗拉强度 /MPa	温度/℃	断裂强度 /MPa
Nb	无	各种形式	1 093	70.3	1 093	37.9
Cb-1Zr	1Zr	各种形式	1 093	161.7	1 093	98.4
C-103	10Hf、1Ti、0.7Zr	薄板	1 093	189.8	—	—
SCb-291	10Ta、10W	棒，薄板	1 093	225.0	1 093	63.3
B-66	5Mo、5V、1Zr	薄板	1 316	175.7	1 093	105.5
Cb-752	10W、2.5Zr	薄板	1 316	182.8	1 093	112.5
C-129Y	10W、10Hf、0.1Y	薄板	1 316	161.7	1 093	105.5
FS-85	28Ta、11W、0.8Zr	薄板	—	—	1 316	84.4
B-99	22W、2Hf、0.07C	棒	—	—	1 316	189.8

续表 10.4-19

牌号	组分	产品形式	温度/℃	抗拉强度/MPa	温度/℃	断裂强度/MPa
Cb-132M	20Ta、15W、5Mo、15Zr、0.1C	棒	1 316	407.8	1 204	316.4
SU-31	17W、3.55Hf、0.12C、0.03Si	薄板，棒	1 316	281.2	1 316	154.7
B-88	28W、2Hf、0.07C	棒	1 316	372.6	1 316	224.9
Cb-1	30W、1Zr、0.06C、0.04N	棒	—	—	1 316	239.0

目前，铌电容器阳极引线用铌丝正在兴起，已在低电压范围部分代替价格昂贵的钽丝，并有逐步扩大的趋势。

1.5.4　其他方面

同钽一样，铌在高温技术方面也可用于制作高温真空炉的支撑附件等。高纯铌及铌钛、铌三锡等铌合金还是良好的超导材料。

由于金属表面吸附氧气的量不同会表现出不同的颜色，因此铌在首饰制作行业中也有应用。

1.6　相图

为了获得要求的性能，需要向纯铌中加入合金元素。合金元素主要为元素周期表中 IVB 至 VIB 族的 Ti、Zr、V、Ta、Cr、Mo、W 等难熔金属，以及 Ⅲ A 和 Ⅳ A 族的 Al、Si、Sn 等。

1.6.1　二元系铌合金相图

二元系铌合金相图见图 10.4-2～图 10.4-15。

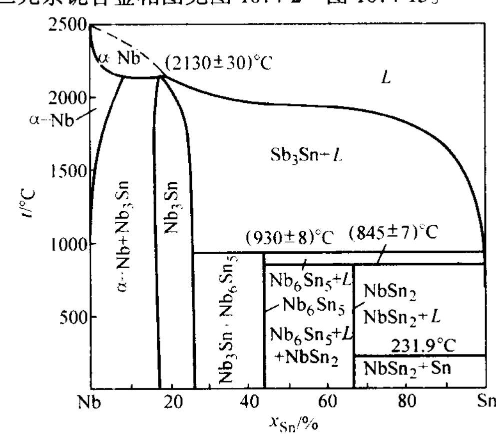


图 10.4-2　Nb-Sn 系相图

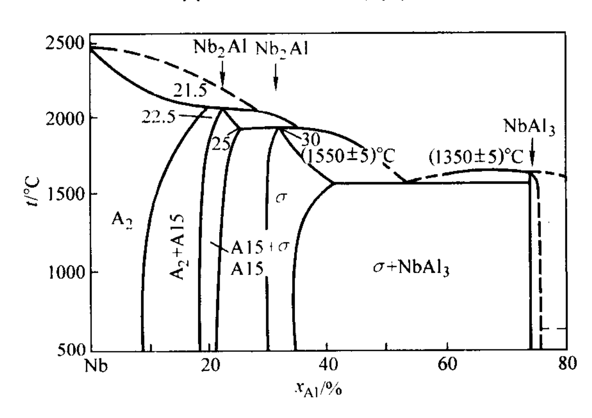


图 10.4-3　Nb-Al 系相图

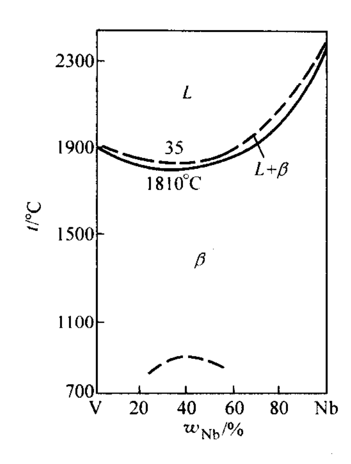


图 10.4-4　Nb-V 系相图

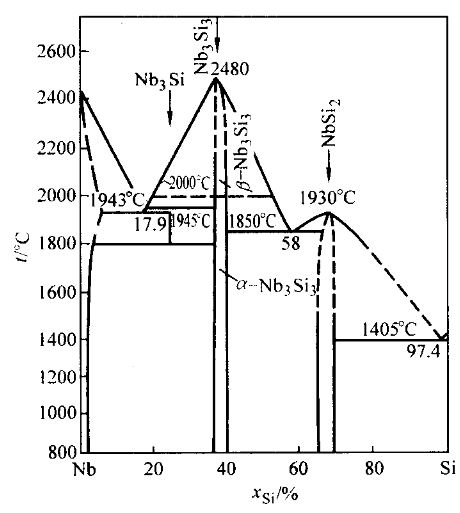


图 10.4-5　Nb-Si 系相图

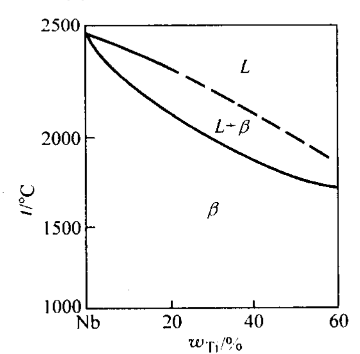


图 10.4-6　Nb-Ti 系相图

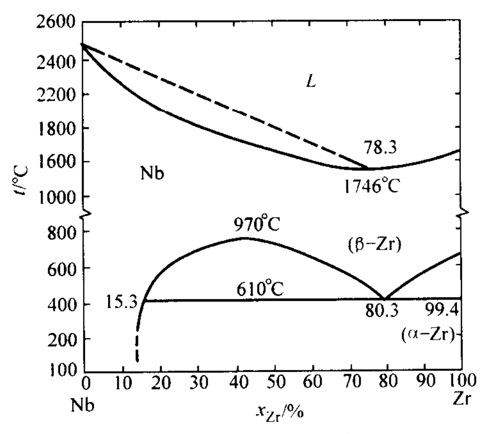


图 10.4-7　Nb-Zr 系相图

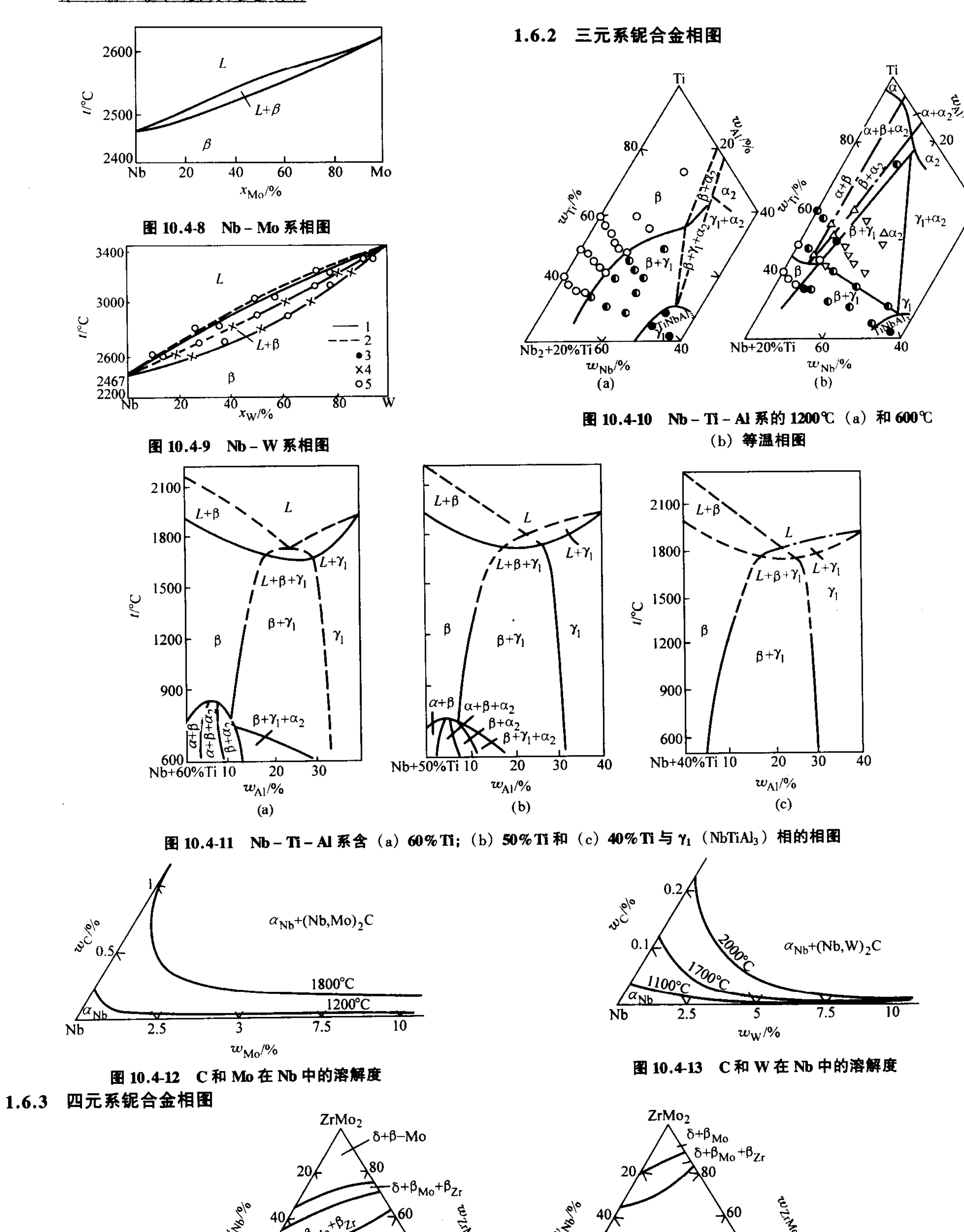


图 10.4-8 Nb-Mo 系相图

图 10.4-9 Nb-W 系相图

1.6.2 三元系铌合金相图

图 10.4-10 Nb-Ti-Al 系的 1200℃（a）和 600℃（b）等温相图

图 10.4-11 Nb-Ti-Al 系含（a）60%Ti；（b）50%Ti 和（c）40%Ti 与 $γ_1$（$NbTiAl_3$）相的相图

图 10.4-12 C 和 Mo 在 Nb 中的溶解度

图 10.4-13 C 和 W 在 Nb 中的溶解度

1.6.3 四元系铌合金相图

图 10.4-14 Nb-Ti-Zr-Mo 系（a）和 Nb-Ti-Mo_2Zr（b）切面伪三元状态图

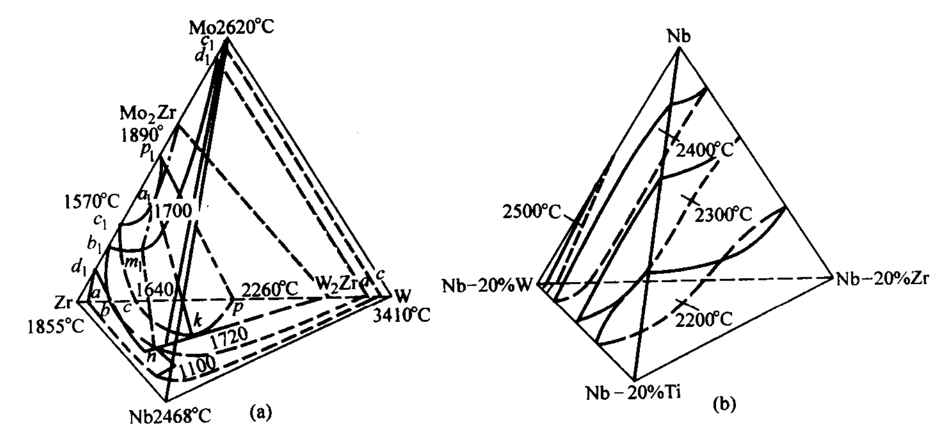


图 10.4-15　Nb-W-Mo-Zr 系（a）和 Nb-Ti-Zr-W 系（b）固相图

2　铌及铌合金管、棒、线材

2.1　牌号、特点与应用

铌及铌合金管、棒、线材具有高熔点、耐腐蚀、冷加工性能好等优良性能，在化学、电子、电光源、航空航天等工业领域得到了越来越广泛的应用。铌及铌合金管、棒、线材的牌号和标准见表 10.4-20。

表 10.4-20　铌及铌合金管、棒、线材的牌号和标准

类别	国家	牌号	标准
棒线材	中国	Nb1、Nb2、FNb1、FNb2	GB/T 14842—1993
		Nb1Zr	参照 GB/T 14842—1993
	美国	R04200、R04210、R04251、R04261	ASTM B392—1995
管材	中国	Nb1、Nb2	GB/T 8183—1987
	美国	R04200、R04210、R04251、R04261	ASTM B394—1999

2.2　化学成分

国家标准（GB/T 14842—1993）铌及铌合金管、棒、线材的化学成分见表 10.4-21。

表 10.4-21　我国铌及铌合金管、棒、线材的化学成分（质量分数）（≤）　%

元素	Nb1	Nb2	FNb1	FNb2	Nb1Zr
Nb	余量	余量	余量	余量	余量
Fe	0.05	0.03	0.01	0.04	0.005
Si	0.05	0.02	0.01	0.03	0.005
Mo	0.01	0.05	0.01	0.02	0.005
W	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01
Ti	0.002	0.005	0.005	0.01	0.005
Cr	0.002	0.01	0.005	0.01	0.005
Ta	0.25	0.5	0.25	0.5	0.2
Ni	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
O	0.02	0.03	0.04	0.08	0.015
C	0.02	0.03	0.02	0.05	0.01
H	0.001	0.005	0.002	0.005	0.001 5
N	0.01	0.05	0.02	0.05	0.01
Zr	—	—	—	—	0.75~1.25

国外铌及铌合金管、棒、线材的化学杂质含量见表 10.4-22。

表 10.4-22　国外铌及铌合金管、棒、线材的化学杂质含量①（质量分数）（当买方要求时）%

元素 \ 牌号	R04200-1 型	R04210-2 型	R04251-3 型	R04261-4 型
O≤	0.025 0	0.040 0	0.025 0	0.040 0
C≤	0.010 0	0.015 0	0.010 0	0.015 0
N≤	0.010 0	0.010 0	0.010 0	0.010 0
H≤	0.001 5	0.001 5	0.001 5	0.001 5

① 产品化学杂质含量同铸锭（铸锭化学杂质含量见表 10.4-4）

2.3　规格与供货状态

铌及铌合金管、棒、线材以挤压、锻造、轧制和拉拔方式进行加工，通常以再结晶退火状态、消除应力退火状态和冷加工状态供货。

2.3.1　供货范围

国内外铌及铌合金管、棒、线材产品供货范围见表 10.4-23。

表 10.4-23　国内外铌及铌合金管、棒、线材产品供货范围

品种	标准	供货范围（直径）/mm
铌及铌合金锻造、挤压、轧制和磨（车）棒材	GB/T 14842—1993	3~65
铌及铌合金轧制、旋锻或拉拔棒、丝材	ASTM B392—1995	0.5~63.5
铌及铌合金冷轧或冷拔无缝管材	GB/T 8183—1987	3~50
铌及铌合金挤压、轧制、旋锻或拉拔管材	ASTM B394—1999	<100

注：可按用户要求生产。

2.3.2　规格与允许公差

（1）铌及铌合金棒线材

1）国家标准　国家标准（GB/T 14842—1993）铌及铌合金棒、线材规格和允许公差要求见表 10.4-24。

表 10.4-24　我国铌及铌合金棒、线材规格和允许公差　mm

直径或边长	直径或边长允许偏差				定尺长度允许偏差
	锻造棒	挤压棒	拉制棒	车制棒	
3.0~3.5	±0.05	—	±0.05	—	+5
>3.5~4.5	±0.07	—	±0.07	—	+5

续表 10.4-24

直径或边长	直径或边长允许偏差				定尺长度允许偏差
	锻造棒	挤压棒	拉制棒	车制棒	
>4.5~10.0	±0.10	-	±0.10	-	+5
>10~13	±0.15	-	±0.15	-	+5
>13~16	±0.20	-	-	-	+5
>16~18	±1.0	-	-	±0.30	+20
>18~25	±1.5	±1.0	-	±0.40	+20
>25~40	±2.0	±1.5	-	±0.50	+20
>40~50	±2.5	±2.0	-	±0.60	+20
>50~65	±3.0	±2.0	-	±0.80	+20

注：1. 可按用户要求加工。
2. 弯曲度：直径小于25 mm的棒材，其弯曲度应不大于3 mm/m；直径不小于25 mm的棒材，其弯曲度应不大于5 mm/m

2）美国材料试验协会标准 美国材料试验协会标准（ASTM B392—1995）铌及铌合金棒、线材规格和公差要求见表10.4-25。

表10.4-25 美国材料试验协会标准铌及铌合金棒、线材规格和公差

直径/in（mm）	公差/in（mm）
0.020~0.030（0.51~0.76）	±0.000 75（±0.019）
0.030~0.060（0.76~1.52）	±0.001（±0.025）
0.060~0.090（1.52~2.29）	±0.001 5（±0.038）
0.090~0.125（2.29~3.18）	±0.002（±0.051）
0.125~0.187（3.18~4.75）	±0.003（±0.076）
0.187~0.375（4.75~9.53）	±0.004（±0.102）
0.375~0.500（9.53~12.7）	±0.005（±0.127）
0.500~0.625（12.7~15.9）	±0.007（±0.178）
0.625~0.750（15.9~19.1）	±0.008（±0.203）
0.750~1.000（19.1~25.4）	±0.010（±0.254）
1.000~1.500（25.4~38.1）	±0.015（±0.381）
1.500~2.00（38.1~50.8）	±0.020（±0.508）
2.000~2.500（50.8~63.5）	±0.030（±0.762）

注：1. 可按用户要求加工。
2. 弯曲度：任何长度的圆形产品的弯曲度允许偏差应不超过0.050 in/ft（4.2 mm/m）

（2）铌及铌合金管材

1）国家标准 国家标准（GB/T 8183—1987）铌及铌合金管材规格和公差要求见表10.4-26。

表10.4-26 我国铌及铌合金管材规格和公差

外径/mm	外径允许偏差/mm	壁厚允许偏差
3~5	±0.06	壁厚的±10%
>5~15	±0.10	
>15~25	±0.13	
>25~35	±0.19	
>35~40	±0.19	
>40~50	±0.19	

注：1. 可按用户要求加工。
2. 弯曲度：管材的弯曲度应不大于2 mm/m。当需方有要求并经双方协商，可供应弯曲度不大于1/1 200的管材。

2）美国材料试验协会标准 美国材料试验协会标准（ASTM B394—1999）铌及铌合金管材规格和公差见表10.4-27，弯曲度见表10.4-28。

表10.4-27 美国材料试验协会标准铌及铌合金管材任意定位测量时直径和壁厚的允许偏差①

标称外径（D）②/in（mm）	外径允许偏差②/in（mm）	内径允许偏差③/in（mm）	壁厚允许偏差③④/%
$0.187<D<0.625$（$4.7<D<15.9$）	±0.004（0.10）	±0.004（0.10）	10
$0.625<D<1.000$（$15.9<D<25.4$）	±0.005（0.13）	±0.005（0.13）	10
$1.000<D<2.000$（$25.4<D<50.8$）	±0.007 5（0.19）	±0.007 5（0.19）	10
$2.000<D<3.000$（$50.8<D<76.2$）	±0.010（0.25）	±0.010（0.25）	10
$3.000<D<4.000$（$76.2<D<101.6$）	±0.012 5（0.32）	±0.012 5（0.32）	10

① 表中允许的偏差仅适用两个尺寸，例如外径和壁，或内径和壁，或外径和内径。
② 对外径小于0.187in（4.7 mm）的细管或壁厚小于0.010in（0.25 mm）的薄管的允许偏差，应与生产厂家协商。
③ 对壁厚为3/4in（19.05 mm）或大于3/4in，或内径等于或小于外径的60%的管，允许壁厚偏差±12.5%。
④ 对标称厚度小于标称外径3%的管，可在任何截面测量椭圆度，其偏差为表中第二列和第三列所示偏差的2倍。

表10.4-28 美国材料试验协会标准铌及铌合金管材弯曲度

长度 L/ft（m）	最大弯曲弧度/in（mm）
$3<L\leqslant6$（$0.91<L\leqslant1.83$）	1/8（3.2）
$6<L\leqslant8$（$1.83<L\leqslant2.44$）	3/16（4.8）
$8<L\leqslant10$（$2.44<L\leqslant3.05$）	1/4（6.4）
$L>10$（$L>3.05$）	1/4 in/10 ft（2.1 mm/m）

2.4 加工工艺与热处理规范

2.4.1 加工工艺

铌及铌合金的塑性好，可在室温下进行冲压、轧制、拉拔、旋压、弯曲等变形加工，两次退火间的总加工率可以达到95%，道次加工率10%~50%。温度升高时，铌在空气中易氧化，不能在无保护状态下进行热加工（如锻造、挤压等），必须涂防氧化涂层，或在真空状态或在惰性气体（一般为氩气）保护下进行。

2.4.2 再结晶退火规范

铌及铌合金在高温下会从环境中吸收气体和其他杂质，造成污染，热处理应在真空（真空度$\leqslant5\times10^{-2}$ Pa）中或惰性气体保护下进行。

铌及铌合金的再结晶退火规范一般为：

在真空状态下，铌材随炉升温到1 050~1 150℃、合金材随炉升温到1 150~1 450℃，保温1~2 h，断电降温随炉冷却到不大于60℃后出炉。

2.5 力学性能

2.5.1 棒线材力学性能

1）国家标准 国家标准（GB/T 14842—1993）铌及铌合金棒线材力学性能见表10.4-29。

2）美国标准 美国材料试验协会标准（ASTM B392—1995）铌及铌合金棒、线材力学性能见表10.4-30。

2.5.2 管材力学性能

1）国家标准 国家标准（GB/T 8183—1987）铌及铌合金管材力学性能见表10.4-31。

表 10.4-29　我国铌及铌合金棒、线材力学性能（退火状态）

牌号	直径/mm	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率 δ/%
Nb1、Nb2	3.0～18	≥125	≥85	≥25
FNb1、FNb2	3.0～12	≥125	≥85	≥25
Nb－1Zr	3.0～12	≥195	≥125	≥20

表 10.4-30　美国材料试验协会标准铌及铌合金棒、线材力学性能（退火状态①）

类别	直径/in（mm）	牌　号	屈服强度/psi（MPa）≥	抗拉强度/psi（MPa）≥	伸长率/% ≥
棒	0.125（3.18）～2.5（63.5）	R04200、R04210	10 500（73）	18 000（125）	25
		R04251、R04261	18 000（125）	28 000（195）	20
丝	0.020（0.508）～0.124（3.14）	R04200、R04210	—	18 000（125）	20
		R04251、R04261	—	28 000（195）	15

① 要求再结晶≥90%。

表 10.4-31　我国铌及铌合金管材的室温力学性能

牌号	抗拉强度/MPa	伸长率（标距 25 mm）/%
Nb1	≥170	≥25
Nb2	≥170	≥25
Nb1Zr	≥195	≥20

2）美国标准　美国材料试验协会标准（ASTM B394—1999）铌及铌合金管材力学性能见表 10.4-32。

表 10.4-32　美国材料试验协会标准铌及铌合金管材的力学性能（退火态①）

牌　号	抗拉强度/psi（MPa）	屈服强度/psi（MPa）	伸长率（标距 1 in（25 mm））/%
R04200	18 000（125）	≥10 500（73）	≥25
R04210	18 000（125）	≥10 500（73）	≥25
R04251	28 000（195）	≥18 000（125）	≥20
R04261	28 000（195）	≥18 000（125）	≥20

① 要求再结晶≥90%。

2.6　工艺性能与要求

2.6.1　国家标准

国家标准（GB/T 8183—1987）对铌及铌合金管材工艺性能的要求如下：

（1）扩口试验

需方要求并在合同中注明时，外径大于 6 mm 的管材可进行扩口试验。采用锥度为 60°的顶芯扩口，扩口后试样外径的扩增值为 15%，扩口后试样不得出现肉眼可见的裂纹。

（2）水压和气压试验

需方要求并在合同中注明时，外径大于 6 mm 的管材可进行水压或气压试验。

1）水压试验　压力计算公式：

$$p = 2SR/D$$

式中，p 为试验压力，MPa；S 为管材公称壁厚，mm；R 为允许应力，MPa，其值取该牌号管材抗拉强度的 40%；D 为管材公称外径，mm。

试验时压力保持 10 s，管材不应发生畸变和泄漏。

2）气压试验　气压试验的压力为 1 MPa。试验时，压力保持 5 s，管材不应发生畸变和泄漏。

2.6.2　美国材料试验协会标准

美国材料试验协会标准（ASTM B394—1999）对铌及铌合金管材工艺性能的要求如下。

（1）扩口性能

成品管的横截面应进行扩口试验。扩口用一个锥度为 60°的工具进行，直到外径增加 15%。扩口后的试样应无肉眼可见的明显裂纹。

（2）水压和气压测试

这两种测试是任选的。购买方要求成品管材任选一个或全部进行这些测试可在订货时商定。该特殊规定的费用也应在订货时由供需双方商定。如果购买方指定两种测试都要进行，则首先作水压测试。

1）水压测试　每根管在室温下进行水压测试，在管壁内施加一个等于规定最小屈服强度 75%的应力的水压，保持测试压力最少 10 s，被测试的每根管材应无凸起、裂缝或其他缺陷。

压力计算公式：

$$p = 2St/D$$

式中，p 为最小水压，psi 或 MPa；S 为允许最小屈服强度的 75%的应力，psi 或 MPa；t 为管材的平均壁厚，in 或 mm；D 为管材的外径，in 或 mm。

2）气压测试　在管壁内施加一个 100 psi（0.7 MPa）的压力，保持最少 10 s，每根进行气压测试的管材应不显示渗漏。例如，把管材放在水中或用压力差动法试验，应无肉眼可见的渗漏，有任何渗漏的迹象都是管材拒收的理由。

2.7　机械加工性能

室温下，铌及铌合金管棒线材可进行车削、铣削、刨削、切断、钻孔、磨削等机械加工。铌的机械加工特性与钽相似，参见第 3 章 2.7。

2.8　焊接性能

铌及铌合金管棒线材必须在惰性气体（一般为氩气）保护环境中或真空状态下进行焊接。焊接管焊接时一般不外加焊条。

2.9　使用建议

详见本章 1.5。

3　铌及铌合金板带箔材

3.1　牌号、特点与应用

铌具有一系列的优良性能，广泛用作各种合金钢添加剂、电子元件、光学玻璃镀膜、超导材料和防腐工程材料。从 300℃开始铌就强烈地与空气中的氢、氧、氮反应，生成脆性化合物，使金属硬度提高而塑性下降，气体杂质对铌的塑－脆转变温度的影响较大，碳、硅、硼也与铌反应生成脆性化合物，引起塑性、韧性下降。铌及铌合金板带箔材的牌号、标准与用途见表 10.4-33。

3.2　化学成分

铌及铌合金板带箔材化学成分见表 10.4-34。

表 10.4-33 国内外铌及铌合金板带箔材牌号、标准与用途

牌 号	国家标准	美国牌号	美国标准	用 途
Nb1	GB/T 3630—1983	RO4210－2型	ASTM B 393—1999	防腐用板材
Nb1Zr		RO4261－4型	ASTM B 393—1999	电子工业用带材
NbDa		RO4210－2型	ASTM B 393—1999	超导用带材
NbBa		RO4210－2型	ASTM B 393—1999	电子工业用溅射靶材
NbB				超导用板材

3.3 规格与供应状态

铌及铌合金板带箔材以冷加工再结晶退火状态供货，其规格和允许偏差见表 10.4-35。

3.4 加工工艺与热处理规范

铌及铌合金板带箔材加工工艺与热处理规范如下：

电子束熔炼铌锭→室温（或≤400℃）锻造开坯→退火→粗轧→退火→带材轧制→退火→箔材轧制→热处理。

3.4.1 锻造要求

锻造开坯最好采用压力机冷锻，锻件温升不高于 400℃（400℃时锻件表面发蓝），材料的组织均匀性好，可以减少

表 10.4-34 铌及铌合金板带箔材化学成分（质量分数）（≤） %

牌号	O	C	H	N	Ta	W	Mo	Si	Fe	Ti	Ni	Zr	Hf	Nb
Nb1	0.012	0.005	0.001	0.010	0.050	0.002	0.001	0.003	0.005	0.005	0.003	0.005	0.005	余量
Nb1Zr	0.010	0.005	0.001	0.005	0.050	0.001	0.001	0.005	0.005	0.005	0.005	0.940	0.005	余量
NbDa	0.015	0.003	0.001 5	0.010	0.100	0.030	0.010	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	余量
NbBa	0.006	0.006	0.001 5	0.006	0.006	0.001 5	0.001	0.002	0.000 5	0.000 5	0.000 05	0.005	0.005	余量
NbB	0.000 5	0.000 5	0.000 1	0.000 5	0.050	0.007	0.005	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	余量

表 10.4-35 铌及铌合金板带箔材的规格和允许偏差 mm

厚度	厚度允许偏差		宽度	宽度允许偏差	长度	长度允许偏差
	一级	二级				
<0.1	±0.005	±0.008	50～150	±2.0	100～20 000	±2.0
0.1～0.2	±0.015	±0.02	50～240	±2.0	100～20 000	±2.0
>0.2～0.3	±0.02	±0.03	50～650	±2.0	100～6 000	±2.0
>0.3～0.5	±0.03	±0.04	50～650	±2.0	100～6 000	±2.0
>0.5～0.8	±0.04	±0.06	50～650	±2.0	100～6 000	±2.0
>0.8～1.0	±0.06	±0.08	50～650	±2.0	100～6 000	±2.0
>1.0～1.5	±0.08	±0.12	50～650	±3.0	100～6 000	±4.0
>1.5～2.0	±0.12	±0.16	50～650	±3.0	100～4 000	±4.0
>2.0～3.0	±0.16	±0.18	50～650	±5.0	100～4 000	±5.0
>3.0～4.0	±0.18	±0.20	50～650	±5.0	100～3 000	±5.0
>4.0～6.0	±0.20	±0.24	50～650	±5.0	100～2 000	±5.0

注：可根据用户需求提供软态（M）和硬态（Y）产品。

气体杂质的污染。

3.4.2 轧制要求

通常采用冷轧，总加工率控制在板坯厚度的 80%～90%，道次加工率控制在板厚的 6%～8%。为确保板材的表面质量，要求锻造成形的板坯坯料无缺陷、污染，辊面光洁。

3.4.3 清洗要求

退火前，须经酸洗除去表面污染层。酸洗液用 65%～68%硝酸、95%～98%硫酸和不小于 40%的氢氟酸以 5:5:2 的体积比进行配置，酸洗后用水冲洗干净。

3.4.4 热处理规范

在 1×10^{-3} Pa 的真空状态下，随炉升温到 800℃，保温 1 h，铌材以不大于 20℃/min 升温到 1 100～1 200℃，再保温 2 h（合金加热到 1 100～1 600℃，保温 2.5 h），断电冷却到不大于 60℃出炉。

3.5 力学性能

用户要求的铌及铌合金板带箔材力学性能见表 10.4-36。

表 10.4-36 用户要求的铌及铌合金板带箔材力学性能

牌号	厚度/mm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	硬度（HV, 9.8N）	晶粒度/G	伸长率/%
Nb1	0.05	≤120	≤180	≤80	7～8	≥30
Nb1Zr	0.05	≤200	≤280	≤100	9～10	≥20
NbDa	0.4	≤200	≤280	≤100	7～8	≥30
NbBa	2.8	≤160	≤230	≤80	5～6	≥30
NbB	2.8	<100	>140	≤50	6～7	≥30

不同温度下金属铌的力学性能见表 10.4-37。

金属铌的室温弹性模量见表 10.4-38。

表 10.4-37 不同温度下金属铌的力学性能

试验温度/℃	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	抗拉强度 σ_b/MPa	伸长率（标距2.54 mm）/%		截面缩减率/%
			均衡	总	
室温	24.8	33.3	18.1	48.0	63.5
315	18.4	37.1	17.5	35.4	78.9
480	12.9	29.1	15.3	24.8	82.2
650	6.9	15.2	15.5	43.0	72.0
870	6.5	10.5	13.8	47.0	96.0
1 095	5.6	6.9	8.8	34.0	~100.0
1 205	5.2	6.5	5.2	21.0	73.2
1 315	2.7	3.8	17.2	70.0	81.8
1 370	1.8	2.6	12.6	97.4	~100.0

表 10.4-38 金属铌的室温弹性模量

纯度/%			99.9	99.8	99.9	99.95
退火温度/℃	1 050		1 100	1 100	1 260	1 300
测定方法	动态	动态	动态（真空）	静态	静态	静态
弹性模量/MPa	1.04	1.08	1.17	1.25	1.12	0.85

3.6 工艺性能与要求

铌材可塑性好，可进行冷锻、轧、冲、拉、旋、挤、弯等加工，热加工需在真空或保护状态下进行。

3.6.1 热处理工艺

在真空和 1 100~1 200℃条件下进行热处理。根据装料量和材料厚薄来确定保温时间，箔材再结晶退火时不能叠放。

3.6.2 表面处理工艺

一般采用 180# 百叶纸砂轮除去表面起皮、刮痕等缺陷，再用 Siavlies180# 无纺研磨布机械抛光处理表面的划痕，使表面呈均匀状态。

3.6.3 切削与磨削性能

为了克服切削过程中产生粘刀、挤瘤和表面粗糙等现象，机加时须用冷却剂冷却（钻孔、攻丝、车螺纹时加四氯化碳冷却）。材料切削与磨削性能见表 10.3-39。

表 10.4-39 铌材切削与磨削性能

项　目	车削加工	刨削加工	铣削加工	磨削加工
加工速度/r·min⁻¹	200~250	8~10 m/min	250~300	不能磨削加工
切削量/mm	0.05~0.10	0.1~0.2	0.1~0.2	
冷却剂	猪油/乳化液	猪油/乳化液	猪油/乳化液	
刀具	W18Cr4V	W18Cr4V	W18Cr4V	

3.7 焊接性能

铌属容易焊接的难熔金属，一般采用真空或惰性气体保护焊接。

3.7.1 焊接特点

1）金属铌与钽相比对杂质的浸入更敏感　从 300℃开始就强烈地与空气中的氢　氧、氮反应，生成脆性化合物，使金属硬度提高而塑性下降，对铌的塑-脆转变温度的影响较大；碳、硅、硼与铌反应也生成脆性化合物，引起塑性、韧性下降。因此，在焊接时防止污染是极为重要的。

2）热导率大　铌熔点较高，而且热导率也较大，因此要采用能量密度高的能源焊接。同时，焊接的保护范围要大，所用工器具不能污染焊接材料。

3.7.2 焊接工艺要点

焊接前需对焊件、焊丝等进行清理。焊件清理后进行酸洗，酸洗液采用 65%~68%硝酸、95%~98%硫酸和不小于 40%的氢氟酸以 5:5:2 的体积比进行配置，酸洗后用水冲洗干净，烘干；焊丝用丙酮进行脱脂。

3.7.3 焊接方法

常用的焊接方法有钨极氩弧焊、激光焊、电子束焊、扩散焊和钎焊等。

1）钨极氩弧焊　钨极氩弧焊一般在真空充氩容器内进行，对于无法在真空充氩容器内进行焊接的焊件，则可在空气中采用局部保护的方法进行。铌的钨极氩弧焊焊接参数见表 10.4-40。

表 10.4-40 铌的钨极氩弧焊焊接参数

被焊材料	板厚/mm	焊接电流/A	焊接电压/V	焊接速度/m·h⁻¹
铌	0.5	70~80	8~10	30~35
	1.0	150~160	10	40
	2.0	240	10	15

2）激光焊　激光焊可在氩气保护下或直接在大气中进行焊接。激光焊接的特点是热能量密度高、焊接速度快、焊缝窄、热影响区小、污染少，是带材焊接的最佳工艺。

3）电子束焊　铌的电子束焊焊接规范见表 10.4-41。

表 10.4-41 铌的电子束焊焊接范围

被焊材料	板厚/mm	加速电压/kV	速流/mA	焊接速度/m·h⁻¹
铌	0.8	23	40	26
	1.0	17~17.5	65~70	30
	1.5	27	85	30

4）扩散焊　铌可采用真空扩散焊焊接。为了降低焊接温度，防止晶粒长大，也可在连接面上喷涂几十纳米厚的中间层进行扩散焊接。铌的扩散焊焊接规范见表 10.4-42。

表 10.4-42 铌的扩散焊焊接规范

被焊材料	温度/℃	压力/MPa	时间/min
铌	1 250	14.7	15

5）钎焊　钎焊一般在真空炉中进行，真空度不低于 10^{-2} Pa。

3.7.4 焊接强度

铌的焊接强度见表 10.4-43。

表 10.4-43 铌的焊接强度

被焊材料	板厚/mm	焊接方法	母材强度/MPa	焊接强度/MPa
铌	1.0	钨极氩弧焊	220	195

3.8 其他性能

铌溅射靶材主要用作玻璃显示器镀膜，对纯度和晶粒尺寸要求不高。

高纯铌板（NbB）用作超导线性对撞机装置的腔体材料，其纯度和均匀性要求高。制造 1.3GHz 超导腔用铌板的技术要求见表 10.4-44。

3.9 使用建议

由于铌吸氢后脆化、在氟离子中快速腐蚀，因此铌及铌

表 10.4-44　制造 1.3 GHz 超导腔用铌板的技术要求

剩余电阻率（RRR）	晶粒度/μm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	硬度（HV，9.8 N）	主要杂质含量/10^{-6}
>300	≥6.0	<100	>140	≥30	≤60	Ta<500，O≤10，N≤10，C≤10，H≤2

合金板带箔材不适用于氢化物和氟化物的防腐工程。

目前，铌板带材用量最多的是钢铁企业，主要用于冷轧酸洗浸没槽、喷射泵及其系统管件；铌合金大多用于耐高温的航空航天工业中。

铌及铌合金板带箔材的其他使用详见本章 1.5。

编写：陈秦元（宁夏东方有色金属集团有限公司）
刘　瑞（宁夏东方有色金属集团有限公司）
颉维平（宁夏东方有色金属集团有限公司）
吴孟海（宁夏东方有色金属集团有限公司）
赵永升（宁夏东方有色金属集团有限公司）

第5章 电容器级钽粉、铌粉、钽丝与铌丝

1 电容器级钽粉

1.1 钽电解电容器

1.1.1 简介

电容器在电子线路中具有储存、释放电荷的功能，最简单的电容器由两个导电的被介电材料分隔绝缘开的平行极板组成。电容器的电容量与极板有效表面积、电介质材料的介电常数成正比，与两平行极板间的距离（电介质层的厚度）成反比：

$$C = K\varepsilon S / d$$

式中，C 为电容器的容量，F；K 为系数，$K = 8.84 \times 10^{-14}$；ε 为电介质（氧化膜）相对介电常数（$\varepsilon_{Ta_2O_5} = 26$，$\varepsilon_{Nb_2O_5} = 41$，$\varepsilon_{Al_2O_3} = 9$）；$S$ 为电容器极板面积，cm^2；d 为介电层厚度，cm。

在电子工业中，用于制造电容器的材料很多，铝、钽、铌、陶瓷是制作电容器的几种主要材料。由于材料性质的不同，所制造的电容器性能也不尽相同。用不同介电常数的陶瓷材料可以制作容量范围为 1 pF ~ 100 μF 的电容器，铝可以制作 1 μF ~ 680 mF 的电容器。钽由于其耐蚀性、高熔点及介电氧化膜的惰性、热稳定性和强耐压性等特点，其阳极氧化工艺特性好，无定型氧化钽薄膜的厚度和性能易于准确控制（每伏电压形成的氧化钽膜厚度约为1.6 nm），可以通过电化学方法在其整个阳极体表面形成一层厚度非常均匀的无定形氧化钽（Ta_2O_5）膜层，该氧化膜层即作为钽电容器的电介质，其相对介电常数约为 26，可以制作 0.1 μF ~ 1 mF 容量范围的电容器。

钽电解电容器有钽箔、钽丝电容器和烧结型多孔阳极钽电容器，烧结型钽阳极电容器分为固体电解质钽电容器和非固体电解质钽电容器。烧结型钽电容器是一种以烧结型多孔金属钽为阳极，在其表面以电化学方法形成氧化膜层作为介质，以固体或非固体电解质为阴极，并以金属引出正、负极的电容器。它是一种极性元件，具有确定的正极和负极引出端，并具有径向、轴向和表面安装结构等不同的引出形式，应用较为广泛的是固体电解质钽电容器。

钽粉烧结阳极块可以在很小的体积内获得较大的电容量，所以钽是最适合于制作小型化电解电容器的金属材料。钽电容器相对于铝质、陶瓷、薄膜等电容器而言，它具有可靠性高、稳定性高、电容量高、等效串联电阻（ESR）低、漏电性好、易于片式化、微型化，耐温、耐湿、抗震、抗热冲击、耐电压波动等一系列优良的特殊性能，在许多场合下钽电容器是优先被选用的电解电容器品种。

用钽粉末制作固体电解质电容器的过程是将钽粉末与粘接剂和/或润滑剂混合后压制成埋有钽丝引线的圆柱体或四方体的坯块，脱除粘接剂后接着在真空中烧结，使粉末粒子间以及粉末与引线间冶金结合成多孔烧结体；或者是把钽粉成型烧结后再把钽丝引线焊接到钽烧结体上，以钽烧结体为阳极，在水溶液或非水溶液电解质中进行阳极氧化（赋能），使之在多孔体的内外表面形成 Ta_2O_5 介电膜层，然后在介电体表面依次形成二氧化锰（浸渍硝酸锰进行热分解）层或高分子有机导电层、碳层（如石墨）、银层作为阴极，焊接或粘接引线框架，最后进行模塑树脂包封，制成固体电解质钽电容器。钽粉颗粒见图 10.5-1，钽阳极烧结体见图 10.5-2，烧结体外表面见图 10.5-3。

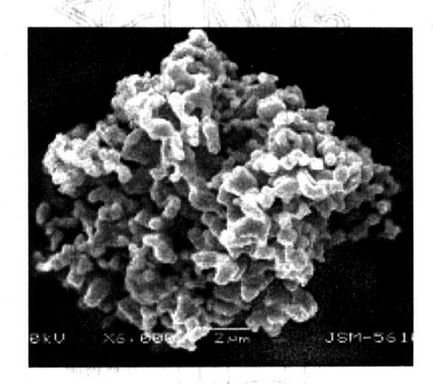


图 10.5-1 单个还原钽粉颗粒



图 10.5-2 钽阳极烧结体

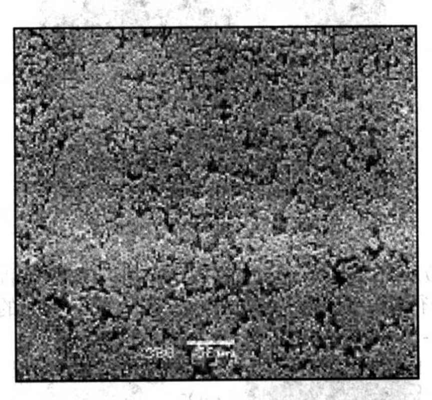


图 10.5-3 钽烧结体外表面

液体电解质烧结型钽电容器是在钽芯子形成氧化膜后，将芯子装进金属（如钽、铌、镍等金属或合金）外壳内，里面充入液体电解质（如硫酸），电解质进入多孔体的空隙里与氧化膜和外壳接触，作为电容器的阴极，外壳上焊接负极引线；用金属盖封焊，钽丝引线与阳极引线相焊接，从外壳盖穿出为正极引线，使用四氟橡胶圈进行密封并与金属盖电绝缘。

图 10.5-4a、b 是钽电容器结构示意图。图 10.5-5a 是用 30 000 μF·V/g 比容钽粉烧结的阳极在 70 V 赋能的钽阳极断面图，可以看到被撕裂断面粒子烧结颈的脆性氧化钽膜和塑

性金属钽芯。

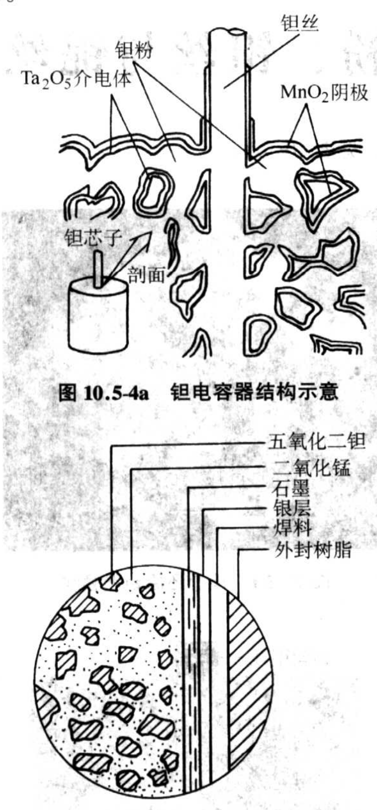


图 10.5-4a　钽电容器结构示意

图 10.5-4b　钽电容器结构示意

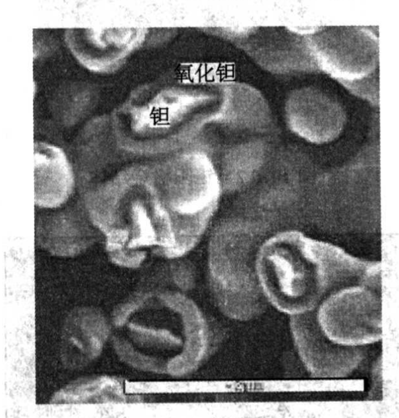


图 10.5-5a　赋能钽阳极断面

图 10.5-5b 是 140 V 赋能后的被膜钽电容器剖面切片抛光接着进行离子减薄后在透射电子显微镜下看到的钽金属－Ta_2O_5 层－MnO_2 层结构。

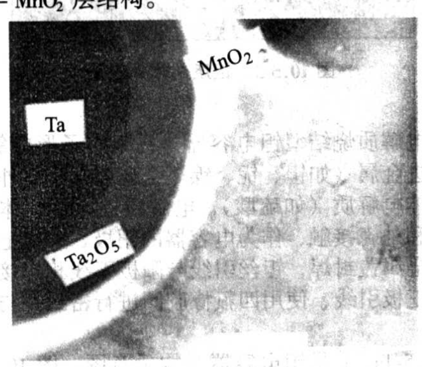


图 10.5-5b　被膜钽电容器截面

图 10.5-6 是片状固体钽电解电容器结构的示意图，钽阳极通过钽丝引线与引线框焊接为电容器的正极端子，银浆层用银膏与引线框粘接为负极端子。

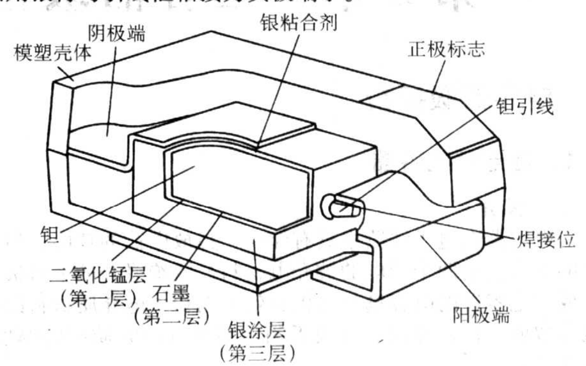


图 10.5-6　片状固体钽电解电容器结构示意

钽电解电容器产品一般应标识的主要性能和规格参数有电容器类别、额定工作电压、壳号、尺寸、标准电容量、电容量允许偏差、室温漏电流、等效串联电阻、室温损耗角正切、浪涌电压等。

固体钽电解电容器的容量范围为 0.1～1 500 μF，电压范围为 2～63 V（对于引线式固体钽电容器最大的电容量－电压规格为 22 μF/50 V；对于表面安装式固体钽电容器最大的电容量－电压规格为 22 μF/35 V），液体钽电容器的电容量范围为 0.004 7～330 μF，它较铝电解电容器具有漏电流小、寿命长、损耗小、可靠性高、电容量稳定性好、频率特性好等优点；较有机介质及陶瓷电容器具有体积小、电容量大、温度稳定性好、工作温度范围宽（－55℃～＋125℃）等优点。表 10.5-1 为国内某厂家固体钽电解电容器产品规格壳号对应表。

表 10.5-1　国内某厂家固体钽电解电容器产品规格壳号对应表

额定电压/V	4	6.3	10	16	20	25	35	50
标称电容量/μF	壳号/（标准型/缩小型）							
0.1					P		A	A
0.15					P		A	B/A
0.22					P		A	B
0.33					P		A	B
0.47				P	P	A	B/A	C
0.68			P	P	A/P	A	B/A	C
1.0		A/P	A/P	A/P	A	B/A	B/A	C
1.5	P	A/P	A/P	A/P	B/A	B	C/B	D/C
2.2	P	A/P	A/P	B/A	B/A	B	C/B	D
3.3	A/P	A/P	A/P	B/A	C/B/A	C/B	D/C/B	D
4.7	A/P	A/P	B/A/P	B/A	D/B/A	C/B	D/C	E/D
6.8	A/P	B/A/P	B/A	C/B/A	D/C/B	D/C	D/C	D
10	B/A	B/A	B/A	C/B/A	D/C/B	D/C	D/C	E
15	B/A	B/A	C/B	C/B	D/C	D/C	E	
22	B/A	B/A	C/B	D/C	D/C	D	E	
33	C/B	C/B	D/C	D/C	D	E/D		

续表 10.5-1

额定电压/V	4	6.3	10	16	20	25	35	50
47	C/B	C/B	D/C	D/C	E/D	E		
68	D/C/B	D/C	D	D	E/D			
100	D/C/B	D/C	D/C	D	E			
150	D/C	D	E	E				
220	D	E/D	E/D	E				
330	E	E/D	E					
470	E							

片状固体钽电解电容器的外形轮廓见图 10.5-7，标准壳号与尺寸对应见表 10.5-2。

国际 IEC 钽电容器产品规格壳号对应见表 10.5-3。

1.1.2　应用

美国扇钢冶金公司 1925 年利用氧化钽膜的整流性开发出了 24 V 的平板钽电容器，1932 年用钽箔卷制成的电容器用于电话机；1936 年开发出钽粉烧结型电涌放电钽电容器，用于铁道信号；1949 年，扇钢和通用电气公司开发出了液体钽电解电容器。钽箔电容器是将已形成了阳极氧化膜的钽箔与阴极引出箔相迭卷绕，钽粉烧结型电容器是经电解氧化在多孔粉体内外表面形成无定型氧化膜，而后两者分别浸入液体电解质（H_2SO_4）中而制成液体钽电解电容器。早期液体

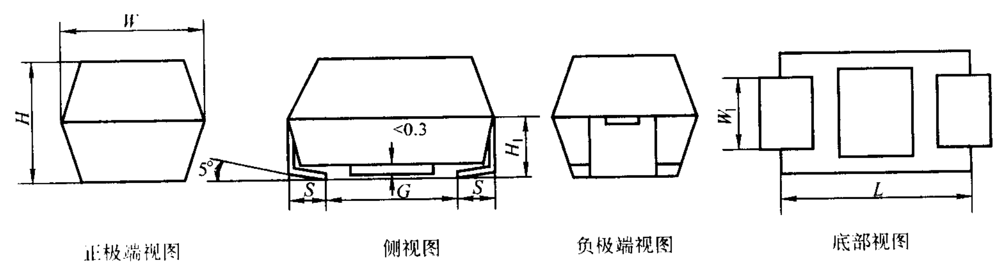


图 10.5-7　片状固体钽电解电容器外形

表 10.5-2　世界片状固体钽电解电容器标准壳号与尺寸对应表　mm

壳号	L	W	H	W_1	S	H_1 min	G min
P	2.0±0.2	1.3±0.2	1.2Max.	1.2±0.1	0.5±0.3	0.3	0.3
A	3.2±0.2	1.6±0.2	1.6±0.2	1.2±0.1	0.8±0.3	0.7	0.8
B	3.5±0.2	2.8±0.2	1.9±0.2	2.2±0.1	0.8±0.3	0.7	1.1
C	6.0±0.3	3.2±0.3	2.5±0.3	2.2±0.1	1.3±0.3	1.0	2.5
D	7.3±0.3	4.3±0.3	2.8±0.3	2.4±0.1	1.3±0.3	1.0	3.8
E	7.3±0.3	4.3±0.3	4.0±0.3	2.4±0.1	1.3±0.3	1.0	3.8

表 10.5-3　钽电容器产品规格壳号对应一览表（IEC 384－3－101）

额定电压/V	4	6.3	10	16	20	25	35	50
标称电容量/μF	壳　号							
0.1							A	A
0.15							A	B
0.22							A	B
0.33							A	B
0.47						A	B	C
0.68					A	A	B	C
1.0				A	A		B	C
1.5			A	A		B	C	D
2.2		A	A		B	B	C	D
3.3	A	A		B	B	C	C	D
4.7	A		B	B	C	C	D	D
6.8		B	B	C	C	D	D	
10	B	B	C	C		D	D	
15	B	C	C		D	D		

续表 10.5-3

额定电压/V	4	6.3	10	16	20	25	35	50
22	C	C		D	D			
33	C		D	D				
47		D	D					
68	D	D						
100	D							
150								
220								
330								
470								

钽电容器虽有较高的额定工作电压，但体积较大，大多在普通电话设备、仪器仪表、一般性电子整机线路中应用。由于液体钽电容器电容量随温度变化波动大、损耗不稳定，电解质有凝固、渗漏和干枯的缺陷，在实际应用中经历了采用金属外壳材质，封装技术等多项改进，后期成功地开发了全钽外壳型液体钽电容器，并在航空、军事等有一定可靠性要求的电子线路中得到应用。

20 世纪 50 年代中期，美国国家贝尔实验室和斯普瑞克公司（Spraque）相继成功地开发了以钽烧结块为阳极、二氧化锰为阴极的固体电解质钽电容器，并很快在美国率先形成了工业化生产。固体钽电解电容器呈现出很好的温度特性和频率特性，在其生命周期的 40 余年发展历程中，结构、封装形式多样化，性能不断得到改进和提高。封装技术从金属外壳型发展到多种多样塑料（环氧树脂）封装的（DiP 型）固体钽电容器，这种固体钽电容器在钽电容器发展史上展示了一种革命性变化，几十年间在程控和专用交换机的通讯领域；在发动机、燃料、尾气排放、噪声、刹车控制等汽车领域；在计算机、航空航天、仪器仪表、军事工业等诸多领域都得到了十分广泛的应用。

20 世纪末期，世界进入了新一轮的技术革命，电子技术呈现了创新性的蓬勃发展、电子表面贴装技术迅速兴起，

整机与装置的微型化、轻量化及对钽电容器的高容量化、高性能化的要求已成为整个电子工业发展的重要特征。于是，片式（chip型）钽电容器应运而生，片式钽电容器开始在日本研发成功并快速实现了产业化，1990年世界范围内片式钽电容器的生产量开始超过树脂包封型钽电容器（dip型），见图10.5-8。树指包封型固体钽电容器的辉煌时期已过，逐步被片式钽电容器所替代。

进入20世纪90年代，在高比容钽粉比容快速攀升的支持下，片式钽电容器得到了高速的发展。2000年，全世界钽电容器消费量240多亿支，片式化率达90%以上（见图10.5-9），并日益广泛应用于移动通讯机站、手机、IT宽带网、个人电脑、便携式摄像机、数码相机、主体音响、高级玩具、汽车电子、高档仪器仪表、航空航天等领域（见图10.5-10）。

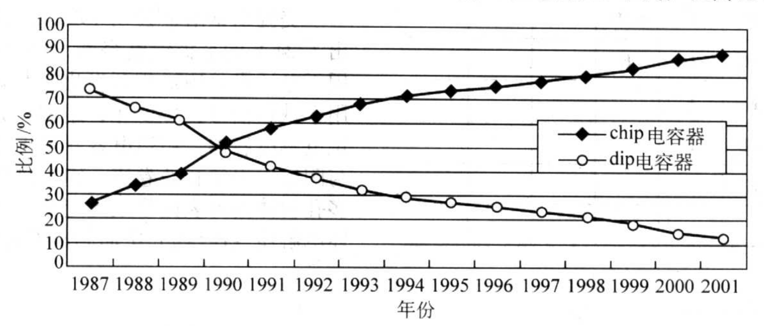


图10.5-8　世界chip型钽电容器与dip型固体钽电容器的发展变化

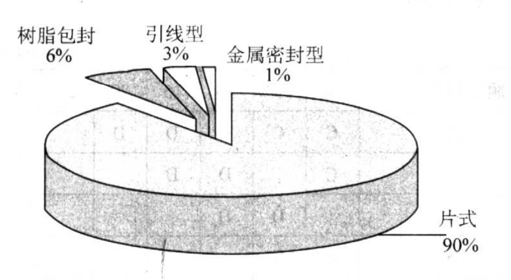


图10.5-9　2000年世界各类型钽电容器所占比例

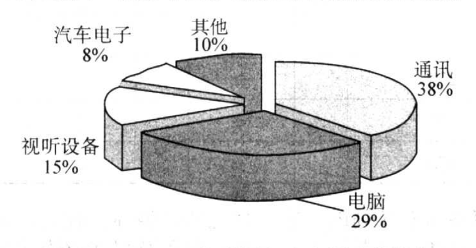


图10.5-10　2000年世界钽电容器消费结构

在现代高科技性工业化应用的电解电容器门类产品中，以片式为主的钽电容器通过持续的技术提升，必将具有更强劲的竞争力并赢得更加广阔的市场。

1.1.3　发展趋势

（1）产销量发展趋势

图10.5-11和表10.5-4是20世纪90年代以来国际钽铌研究中心（TIC）组织统计的钽电容器的销售数据，从图示可以看出，90年代以来，世界钽电容器的产销量一直呈增长态势，2000年后世界经济发展趋缓，IT通讯业过热造成了新世纪初始阶段的回落，但随着经济的复苏和应用领域的不断扩展，钽电容器的消费量仍将会以12%甚至更高的速度持续增长。

（2）市场与产品发展趋势

IT业、通讯、汽车、消费类电子产品、航空航天、仪器

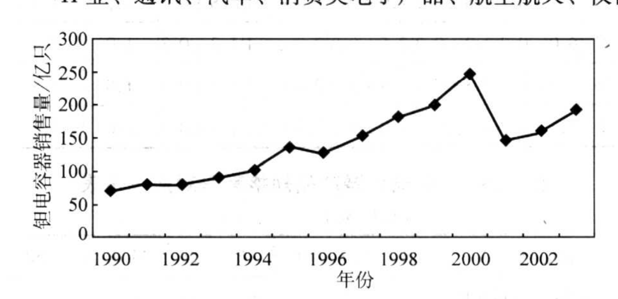


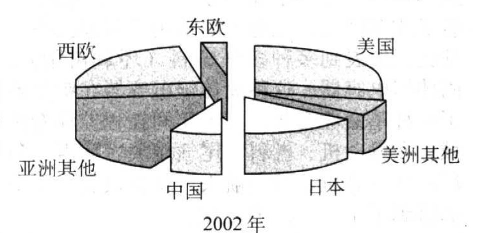
图10.5-11　世界钽电容器销售量

表10.5-4　世界钽电容器销售量　　亿支

年份	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
数量	77.5	81.8	79.8	91.4	102.4	140.0	127.8	153.5	182.4	199.0	249.8	146.5	159.3	192.18

仪表等仍然是钽电容器重要的应用领域。宽带网、固网、第三代手机（具有折叠、照相、摄像多功能）、传输产品等新领域将为钽电容器提供新的应用空间。2003年我国电信业总投资达2000亿元，2004年预计仍以15%的速度增长，特别是到2020年我国全面实现小康的目标吸引了世界众多高技术产品（无源元件和应用等）的生产向中国或亚洲转移。图10.5-12为世界第23届CARTS会议所报道的转移趋势分析。中国潜在的巨大市场将是钽电容器产业发展的重要舞台。

钽电解电容器虽具有频率特性好、工作温度范围宽、可靠性高等优良性能，但价格较高。因此，目前主要应用于通



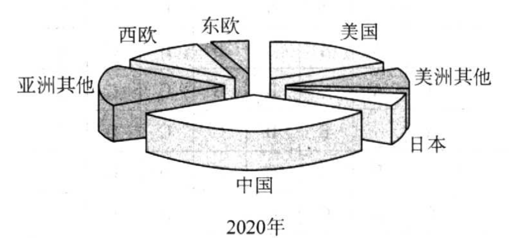


图10.5-12　高技术产品的生产向中国/亚洲转移趋势

讯（包括移动通讯）、计算机、电子教育、汽车电子、摄像机、数码视听、电视机、航空航天、潜艇、深井钻探、仪器仪表等高技术行业，发挥着滤波、能量储存与转换、讯号旁路、耦合与退耦等作用。随着科技的发展，钽电解电容器的电容量越来越大、体积越来越小、应用范围将越来越广泛。目前，片式钽电解电容器是主流产品，引线型钽电解电容器仍有一定的市场。展望世界经济发展走势，电子工业的战略地位和无源元件与之重要的配套关系，钽电容器通过持续不断的推进自身进步，必将展示出强盛的生命力和竞争力。

目前，对钽电容器的研究向以下五个新的目标发展：一是壳号尺寸为 2 125（2 mm×1.25 mm）→1 608（1.6 mm×0.8 mm）→1 005（1 mm×0.5 mm），主要是向投影面积小的方向发展；二是与现有尺寸相同的电容器相比，要具有更大的容量，即向大容量化的方向发展；三是其他电子部件的高度在 0.5 mm 以下，因而钽电容器在装配到基板上时也应使其高度下降，即向薄型化方向发展；四是钽电容器可燃，因而要向附装有熔丝（保险丝）的防火型方向发展；五是向低内阻、低 ESR 方向发展，以满足电源滤波及电子设备高频化的需求。

在表面安装型（通常称为片式）钽电容器逐渐充盈市场的同时，研究人员又在致力于第二代片式钽电容器的研究和开发。一种以 70 000～100 000 μFV/g 钽粉和 ϕ0.15～0.1 mm 钽丝为主要材料，采用可导电的聚合物为阴极材料及无引线而涂金属的端子，利用激光焊接，电容量可达 3 000～4 000 μF的第二代片式钽电容器已开发成功，且这种新产品的制造技术日渐成熟。钽电容器的这种微型化特征预示着钽粉高比容化、钽丝细径化的技术进步必将进一步加快。

钽电解电容器虽性能优异，但钽资源贫乏，供货不稳定，市场紧缺和不景气的现象交替出现。许多厂商都在研究各种替代品，铌及一氧化铌电容器为主要研究对象，也是我国重点鼓励发展的低成本、高性能新一代片式元器件。该产品如实现产业化，将主要取代一部分铝电解电容器和一小部分钽电解电容器，图 10.5-13 为各类电容器的技术发展状况，即电容器的上升－高峰－回落次序：铌金属/氧化铌－多层陶瓷－薄膜片式－片式钽－单层陶瓷－薄膜引线－铝箔－引线钽电容器。

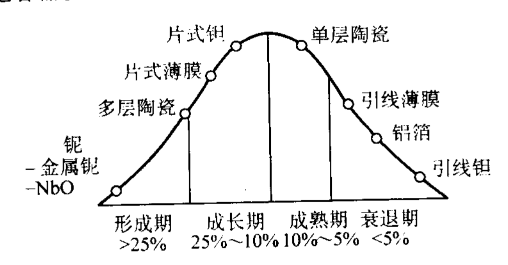


图 10.5-13 各类电容器技术发展状况

(3) 技术发展趋势

面对应用领域的新要求和陶瓷、铝及薄膜电解电容器的强力竞争，钽电容器向大容量、高可靠、低阻抗（低 ESR）、高频率、小型化、薄型化的方向发展。

多层陶瓷电容器的单层厚度有可能突破＜1 μm，从而有实现多层陶瓷电容器大容量化趋势，其容量偏差也有可能实现小于钽电容器通常偏差±20%的水平，这将构成对钽电容器的极大威胁。在小型化方面，1608 和 1005 小壳号型多层陶瓷电容器其标准规格容量已接近 1 μF，对钽电容器也颇具竞争力。由表 10.5-2 可看出，目前世界钽电容器缩小标准壳号尺寸的工作虽然发展很快，但进一步小型化仍是重要的发展趋势。

钽电容器制造技术呈现出许多新的进展，如在阴极 MnO_2 形成时掺入金属离子（Li^+、Th^{4+}、Cr^{3+}）以改善其阻抗性能；用功能性高分子聚合物代替 MnO_2 作阴极材料以降低 ESR、提高导电性，使钽阳极易于并联实现大容量化的工作也取得了重大进展，已成为市场看好的新型钽电容器，功能性高分子型 1 000 μF 钽电容器的目标可能会很快成为现实；在制作钽电容器碳阴极层时用有机物做碳的溶剂可以改善碳阴极层与银阴极层的接触电阻使银层不易迁移，防止短路发生的研究工作也取得了新的突破。从未来高性能钽电容器发展的角度分析，诸如上述的工艺技术创新与发展仍是钽电容器制造始终要追求的方向和任务。

综上所述，钽电容器的整体发展趋势与高比容钽粉的物理、化学、电气等综合性能的进一步提高两者有着十分重要的关系，高比容钽粉的全面高质化会使钽电容器进一步提升竞争力而赢得更大的市场。

1.2 电容器级钽粉

1.2.1 制取方法

众所周知，钽的生产方法有许多种。

1) 钽的氟络盐（K_2TaF_7）金属钠还原法。

2) 钽的氧化物还原：碳热还原法和金属热还原法（用铝、钙、镁作还原剂）。

3) 钽的卤化物还原：金属热还原法还原复合的或单纯的卤化物（还原剂有钠、钙、镁等）和卤化物的氢还原法。

4) 钽的氧化物、氟化物－氯化物电解质的熔盐电解法。

目前，钽的氟络盐（K_2TaF_7）金属钠还原是工业化生产电容器级和冶金级钽粉最主要的工艺方法。

氟钽酸钾钠还原按下式进行：

$$K_2TaF_7 + 5Na \longrightarrow Ta + 2KF + 5NaF$$

$$\Delta H_{1\,000\,K} = 1504.8\ \text{kJ} \qquad \Delta G_{298\,K} = -305\ \text{kJ/mol·F}$$

该反应是放热反应，其反应开始后放出的热量足以维持反应过程自动加速进行。为了得到较细的原粉，通常还要加入碱金属卤化物作为稀释剂和吸热剂。氟钽酸钾钠还原工艺方法中，根据金属钠同氟钽酸钾开始反应时的状态和温度的不同，该方法基本上可以分成三类还原方式：

1) 气（Na）－液（K_2TaF_7）还原方式；

2) 液（Na）－液（K_2TaF_7）还原方式；

3) 液（Na）－固（K_2TaF_7）还原方式。

图 10.5-14 是液－液钠还原反应设备的示意图。

多年来，国内外钽冶金工作者对氟钽酸钾钠还原工艺进行了许多改进与创新。按照制取不同电容量级别产品的要求，对三种基本还原方式实施动态搅拌条件、反应稀释剂（NaCl、KCl、NaF、KF）的选择和加入比例调控、添加晶粒细化剂、氟钽酸钾－稀释盐－金属钠的供给方法、单位时间供给量、对反应弹的冷却、还原温度控制等诸多因素进行研究，建立了适宜的还原工艺条件和控制制度，准确有效地控制了反应速度，从而可以稳定地制取钽粉原生粒子由纳米级、亚微米级到几个微米不同粒级的还原钽粉原粉。原粉经去离子水和各种酸溶液处理，使钽粉与反应副产物分离并经洗涤得以提纯，再经高真空、高温团化热处理和镁还原降氧等一系列后续处理，最终获得高性能的容量在4 000 μF·V/g至150 000 μF·V/g不同耐压程度的高、中、低比容级别的电容器级钽粉产品。尤其是伴随着片式钽电容器研究成功并开发了手提电脑、手机、便携式消费类电器等新的应用领域，进而对电容器级钽粉提出了新的更高要求。钽电容器的新产品、新应用极大地促进了氟钽酸钾搅拌钠还原制取高比容钽粉工艺方法的全面改进并日益成熟。当今和今后一个时期，高比容钽粉的氟钽酸钾钠还原仍将作为工业化生产的主导方法，国内外钽材料工作者将致力于方法的创新与发展，推动

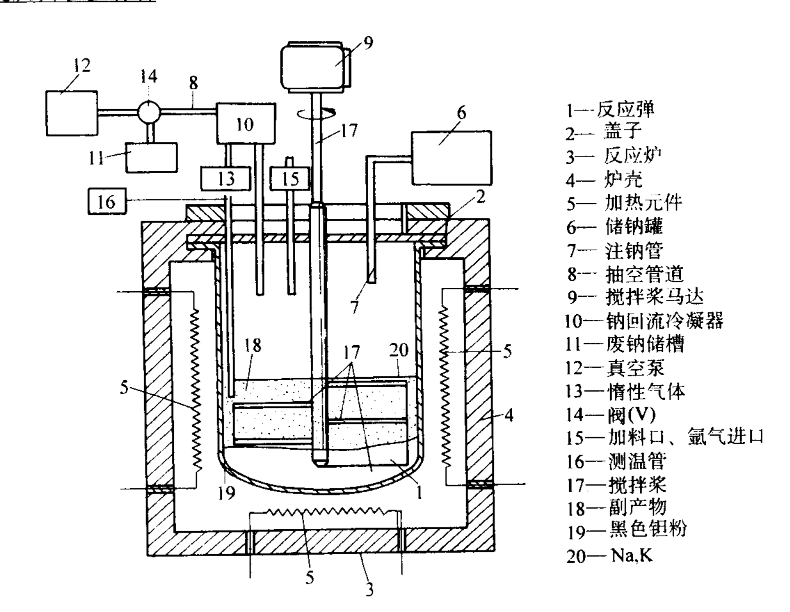


图 10.5-14　钠还原设备示意图

电容器级钽粉向 150 000 ~ 200 000 μF·V/g 比容的更高水平迈进。

1.2.2　物理、化学与电气特性

衡量电容器级钽粉性能的参数有物理、化学与电气性能。自 20 世纪 90 年代以来，表面贴装等新技术的迅速发展极大地促进了钽电容器的更新换代和小型化、高容量化、高耐压性、耐高温性及低等效串联电阻等综合性能的改善与优化。钽电容器的进步对钽粉的物理、化学、电气特性不断提出了新的要求。从 20 世纪 50 年代研制出钽电容器以来的半个世纪之中，钽粉的各项性能同钽电容器的进步始终保持在同步的发展水平。电容器级钽粉的金属杂质含量由最初的 $>100\times10^{-6}$降低到目前的 $<10\times10^{-6}$水平。人们对钽粉的物理特性认识不断深化，尤其是高比容钽粉的物理特性越来越引起电容器制造商的高度关注，物理特性优劣对高性能新型钽电容器的影响很大。钽粉的电气特性也呈现了快速进步，钽粉生产厂家开发出了电容量一次比一次更高的钽粉，钽粉的比容已由钽电容器问世时的 2 000 μF·V/g 发展到当今的 150 000 μF·V/g 以上的水平。电子技术的进步是电容器级钽粉优化提升的驱动力，钽粉高品质化的快速发展也极大地推动了钽电容器工业的进步。

(1) 物理特性

衡量钽粉物理性能的参数有松装密度、费氏（Fisher）平均粒径（FSSS）、筛分析、粒形、粒度分布、流动性、坯块强度、BET 比表面积、团化颗粒强度、孔隙度、粉末烧结体的孔径分布和拔丝强度。一般每批钽粉要提供松装密度、费氏平均粒径、筛分析、流动性等参数的检测数据。

1) 松装密度　电容器级钽粉的松装密度是一个很重要的参数，要保证钽阳极有一定的空隙度和必要的体积比容，所设计的坯块和烧结体的密度必须在一定的范围，如果钽粉的松装密度太小，要压制到较大的坯块密度时，压制时冲头行程长，特别是压制大尺寸阳极体时，坯块表面的颗粒会被挤压碎，坯块的密度不均匀，表面空隙被堵死，造成阴极材料被覆困难；如果钽粉的松装密度太大，团化颗粒之间的啮合不好，压制的坯块强度不够，电容器的可靠性差。一般钠还原高比容钽粉的松装密度较小，而中压、高压钽粉的松装密度较大；制造大壳号电容器希望有较大的松装密度，制造小壳号电容器，钽粉的松装密度可以小一些。不同电容器厂家因产品结构的差异对钽粉的松装密度要求也不同。

2) 平均粒径　钽粉的费氏平均粒径反映出钽粉原生粒子和团化颗粒的大小，团化温度高的高团化钽粉的费氏平均粒径大。钠还原钽粉的原粉粒径和其比表面积有关，比表面积大的费氏平均粒径小。对于团化的钽粉产品和其比表面积没有直接的关系。

3) 比表面积　钽粉的 BET 比表面积是用氮吸附测定其单位重量的表面积，是说明钽粉原生粒子的粗细的，一般钽烧结体的比表面积越大，比容越高。

4) 粒度分布　钽粉的粒度分布是指不同粒径颗粒所占的比例，通常用筛分析测定。电容器的小型化，要求钽粉为 -60 目，+80 目的比例较小为好，-325 目的微细颗粒，也不能太多，否则对钽粉的流动性和被覆阴极材料有不利影响。用激光粒度分析仪测定钽粉末的粒径分布参数也是很重要的。

5) 流动性　钽粉的流动性是保证在自动化成型时钽粉自由流动充模，使压块密度均匀、重量一致的前提。

6) 坯块强度　具有一定的坯块强度是为保证钽坯块在成型后烧结前具有足够的强度，不至于在操作时造成坯块钽丝松动和掉棱损角裂开，保证得到良好的烧结体。

7) 其他物性　其他物性参数在开发研究新品钽粉时也有很重要的意义。由于钽粉的检测条件应用范围不同而不能提出确定的物理性能数值，只能由电容器厂家与钽粉生产厂家根据使用和生产情况协商确定合理的范围值。如宁夏东方有色金属集团 FTW 系列高比容钽粉产品的物理性能典型数据见表 10.5-5。

表 10.5-5　FTW 系列高比容钽粉物理性能典型值

品级 性能	FTW300	FTW400	FTW500	FTW700	FTW100K
比表面积/$m^2\cdot g^{-1}$	0.60	0.74	0.96	1.25	1.95
松装密度 /$g\cdot cm^{-3}$	1.81	1.73	1.80	1.72	1.75
费氏粒径/μm	3.22	3.02	3.17	3.05	2.08
流动性/$s\cdot(50\ g)^{-1}$	8	9	10	10	12
-325 目/%	32.1	28.5	21.0	18.3	14.3

图 10.5-15 是钠还原钽粉的原粉形貌。钠还原钽粉的原粉是一种多孔结构，松装密度为 0.42 ~ 2.5 g/cm^3，是真密度的 1/40 ~ 1/7，空隙所占的空间大于钽粒子所占的空间。图 10.5-16 是 FTW500 钽粉最终产品的扫描电镜（SEM）照片，显示了还原初始粉末和经一系列后处理的钽粉形貌特征。图

10.5-17 是钽粉颗粒内部用电镀方法充填金属铜后切片的扫描电镜照片。图 10.5-18 是钽粉颗粒截面局部的透射电镜（TEM）照片，从照片上可以看出钽粉原生粒子的大小、形貌及组成原生粒子的几个取向不同的单链晶粒。

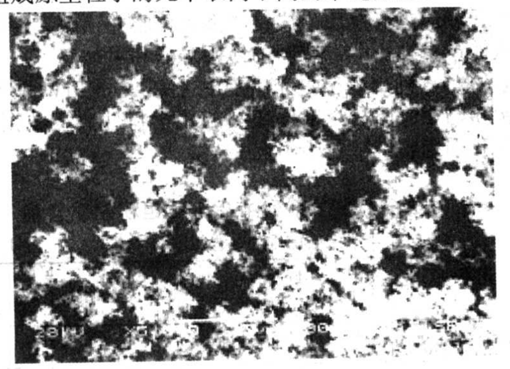


图 10.5-15　钠还原钽粉的原粉形貌

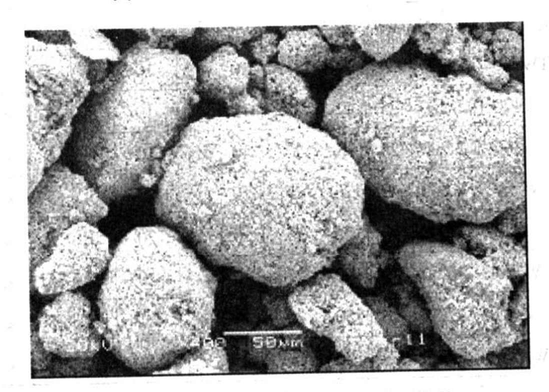


图 10.5-16　FTW500 钽粉的 SEM 照片

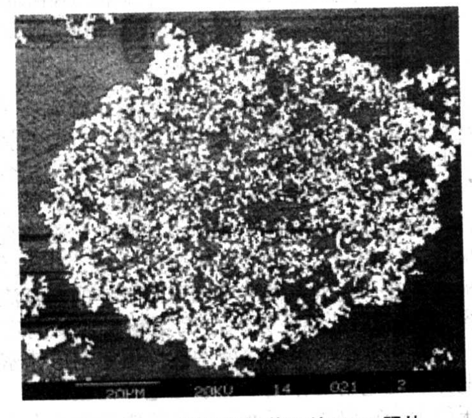


图 10.5-17　钽粉颗粒截面的 SEM 照片

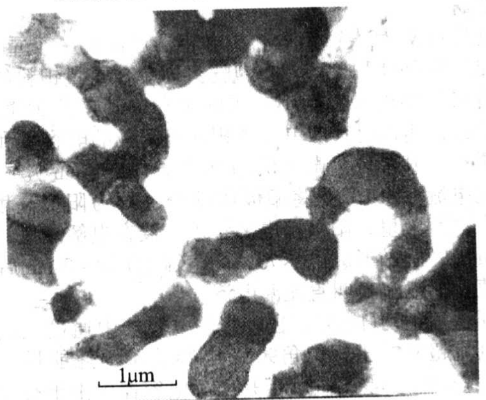


图 10.5-18　钽粉原生粒子的 TEM 照片

由此可见，在钽粉生产的还原至团化热处理、降氧等工序过程中，经严格控制工艺技术条件可以制取具有流动性好、团化颗粒近似球型、颗粒强度高、孔隙度大、粒度分布均匀、比表面积大、-325 目细粉比例随比容升高而呈降低趋势等一系列优异物理性能的钽粉产品，尤其是松装密度、Fisher平均粒径两项重要物性指标对不同比容的钽粉产品均呈现出比较接近的数值。具有这样物理特性的钽粉均能很好地满足制作高性能新型钽电容器的基本要求。

（2）化学特性

电容器级钽粉中影响电容器电气性能的杂质元素多达 20 余种，钽粉的纯度对钽电容器的漏电流、耐压性、可靠性有重要影响。钽粉中非均质杂质元素的存在能使基体金属产生第二相颗粒，在阳极氧化形成Ta_2O_5介质层的过程中，杂质元素则成为阳极氧化膜晶化成核的中心，使氧化膜产生疵点。钽粉中C、O、Fe、Ni、Cr、K、Na等是有害的杂质元素（对于 O 应做具体分析），当这些杂质元素含量超过不同耐压程度和不同电容量级别钽粉的标准极限要求时，它们会导致氧化钽膜介质层的不致密性和不连续性，使氧化膜产生缺陷，从而造成漏电流大，耐压程度降低，影响电容器的可靠性和使用寿命，严重的还可能使电容器在老炼或使用中产生短路、失效，甚至在线路中起火燃烧，对电器设施造成致命性的损害。近年来由于钽冶炼技术的进步，钽粉纯度已得到很大的改善，钽电容器综合性能和可靠性也得到了很大的提高，目前国内外固体钽电容器的可靠性级别已达10^{-10}/h（失效率）。下面就钽粉的部分杂质元素对其电性能的影响进行简要分析。

1）氧　杂质氧（O）主要是以氧化钽膜的形式存在，它是钽粉在与含氧介质接触时在颗粒表面自然形成的。钽粉的氧含量是随着钽粉的比表面积的增大而增高，也就是随着钽粉的比容（钽粉的重量比容CV/（μF·V/g））提高而增高；而钽粉单位比容的氧含量则不同，低比容钽粉可达0.24×10^{-6}/CV，高比容钽粉可低到0.05×10^{-6}/CV。钽粉的氧含量不是越低越好，而是对于每一个品级的钽粉有其合适的范围，特别是对于较低比容钽粉的氧含量相对高一点更好；相反，比容高的钽粉，比如70 000 μF·V/g以上的钽粉，如果氧太高，在电容器阳极烧结时，表面氧溶解到基体里会超过其溶解度，结果沉积到表面形成结晶氧化钽，使电容器的漏电流增大、耐压性能降低。钽粉生产者就是要严格控制自然形成的表面氧化膜的厚度，从而控制各品级钽粉的氧含量，Pozdeev对各品级钽粉的临界氧含量作了深入研究。钽粉放置期间还会继续吸氧，开始增氧快，随后增氧减慢，在空气中比在真空中增氧快。图 10.5-19 是钠还原钽粉的原粉颗粒局部透射电镜照片，图 10.5-20 是钽粉颗粒的高分辨透射电镜照片，从这些照片可以看出钽粒子表面自然形成的氧化膜的厚度为3～8 nm，在氧化钽和基体之间有过渡层。

钽阳极坯块在烧结时，表面氧向基体扩散，在烧结体再

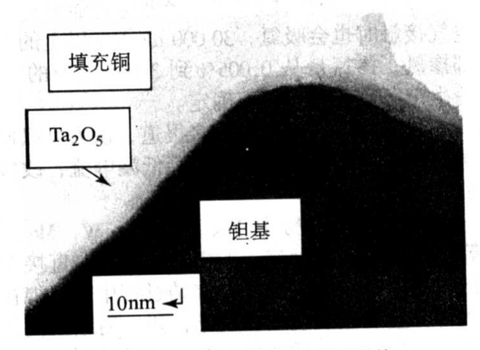


图 10.5-19　钽粉颗粒 TEM 照片

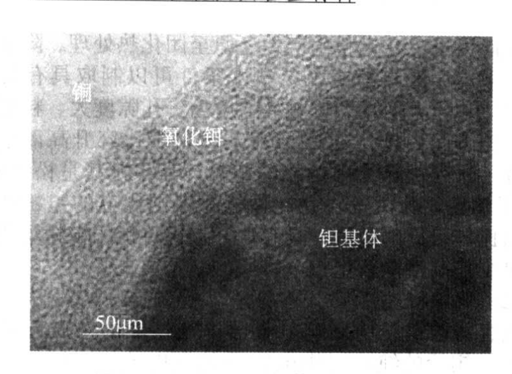


图 10.5-20 钽粉颗粒截面 TEM 照片

次与含氧介质接触时，要形成新的氧化膜，所以烧结块比其原钽粉要增加 $>100\times10^{-6}$ 甚至 $>1\,000\times10^{-6}$ 的氧。这种氧的增加是随着钽粉的比表面积增加而增加，所以比容越高的钽粉，有较低的氧含量尤为重要。对于 50 000 μF·V/g 以上钽粉的烧结块在与含氧介质接触时，还要仔细控制其氧化速度和散热速度，防止剧烈氧化的发生。对烧结钽阳极的氧含量要定期进行分析，特别是在使用新的钽粉时要进行烧结体氧含量分析。

2）碳 在阳极烧结过程中，虽说在高温、高真空下钽粉中的碳（C）能与氧反应生成一氧化碳被部分除去，但由于用高比容钽粉压制的电容器芯子的烧结时间较短，温度较低，因此烧结过程中，除碳效果不佳，往往碳与钽反应生成 TaC。如果当钽阳极块赋能时所形成的氧化膜厚度小于存在的 TaC 晶粒尺寸时，氧化膜就会出现不连续和不完整的缺陷，在缺陷的位置会形成电流集中导致漏电流增大。因此，不仅要严格控制钽粉中的碳含量，在压制钽阳极坯块时，所添加的粘接剂和润滑剂，通过烧结前脱蜡，除去其含碳物，最好定期分析烧结体中的碳含量，以便了解除碳的效果。有人对钽粉中碳和硅杂质含量与漏电流的关系，提供了如下关系式供参考：

$$\lg I=\lg I_0+6.85\times10^{-3}\chi$$

式中，I 为阳极漏电流，μA/g；χ 为杂质元素含量，10^{-6}；I_0 为常量，对于碳，$I_0=2.13\times10^{-4}$ μA/μFV，对于硅，$I_0=2.86\times10^{-4}$ μA/μFV。

3）磷 钽粉中的磷（P）一般是人为掺入的，掺磷是钽粉高比容化的关键技术之一，它起着阻止钽粉烧结的作用，提高钽阳极的比容。钽粉的磷含量从 $<10\times10^{-6}$ 到约 180×10^{-6}，80 000 μF·V/g 以上比容的钽粉含磷量较高，一般工作电压较高的电容器要求钽粉含磷量要低。钽粉的磷含量一般由钽粉生产厂家和用户协商确定。

4）氮 钽粉和钽电容器阳极掺氮（N）可以降低其氧含量，减少着火的危险性，提高比容，降低漏电流，改善钽电容器的电性能。由于氮可以抑制氧化膜内的氧原子向钽基体迁移，增强氧化钽的热稳定性，降低电容器的失效率。钽粉在和空气接触时也会吸氮，30 000 μF·V/g 以上的高比容钽粉一般都掺氮，掺氮量从 0.005% 到 3%。钽粉的 N 含量一般由钽粉生产厂家和用户协商确定。

5）硼 钽粉掺硼（B）有很多报道，认为可以使钽粉的原生粒子均匀，提高钽粉的比容，降低漏电流，改善电容器寿命性能。

6）金属杂质 钽粉中 Fe、Ni、Cr、W、Mo、Ti、Ca、K、Na 等金属杂质对漏电流、击穿电压都有着直接的不良影响，有的低熔点杂质虽然在真空烧结过程中有可能被部分除去，但大部分金属杂质仍留在烧结体里，对新型高性能钽电容器而言，要求金属杂质越低越好。钽粉中的 Si、Zr、Ti 虽然也有人认为对改善电性能有益，但是现今还是要求较低为好。

总之，钽粉中含有能与钽生成化合物的杂质时，它们都会成为阳极氧化膜中的疵点。当电容器在高温状态下工作时，疵点部位的电应力集中，电流密度增大，先促使疵点周围的氧化膜闪火，然后生成结晶型氧化膜并顶破无定形氧化膜，从而严重地影响电容器的使用寿命和可靠性。

表 10.5-6 列出了宁夏东方有色金属集团 FTW 系列中高比容钽粉与 20 世纪 80 年代产品的化学特性典型数据对比，反映了我国钽粉纯度进步情况。

表 10.5-6 FTW 系列中高比容钽粉杂质含量典型值（质量分数） 10^{-6}

品级＼元素	O	C	H	Fe + Ni + Cr	Si	Ca	K + Na	Mo	W	Nb
FTD35①	1 800	50		150	50	20	50	20	20	50
FTJ120②	2 600	50		112	44	20	150	20	20	50
FTJ150③	2 800	60		94	40	20	153	20	20	50
FTW150	2 200	25	30	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW170	1 500	25	70	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW300	2 200	25	80	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW500	2 800	40	120	25	10	<5	20	5	5	<30
FTW600	3 000	40	120	25	10	<5	20	5	5	<30
FTW700	3 250	40	120	25	15	<5	20	5	5	<30
FTW800	4 500	50	150	25	15	<5	20	5	5	<30
FTW100K	6 500	65	150	25	15	<5	40	5	5	<30

① 80 年代中期的中压高比容（3 500 μF·V/g）钽粉。
② 80 年代中期比容为 12 000 μF·V/g 的固液搅拌钠还原钽粉。
③ 80 年代中期比容为 15 000 μF·V/g 的固液搅拌钠还原钽粉。

（3）电气特性

钽粉的电气特性测试是将一定量钽粉压制成坯块，在真空中烧结成烧结体，测量烧结体的收缩率，合适的烧结收缩率是使钽粉粒子之间及钽粉与钽丝之间产生冶金结合所必须的。对于高压钽粉还要测钽丝的折丝次数。然后进行电气特性测试，将烧结体置于酸性电解质水溶液中，施加直流电压进行阳极氧化（赋能），在烧结体表面生成介电氧化膜层，形成阳极体，在一定的电解液中测定阳极体的漏电流、电容量（比容）、损耗等。对于某些中高压钽粉还要测定击穿电压，即把烧结体置于电解质溶液中按照恒定的电流密度升高电压，电介质在电场的作用下变成导电体而被击穿，被击穿时的电压称为击穿电压。下面简要介绍钽粉的几个主要电气特性指标。

比容(CV)是表征钽粉制作电容器产品的一个重要参数，有重量比容和体积比容。重量比容即单位重量钽粉的钽阳极的电容量和形成（赋能）电压的乘积，其单位为微法伏/克(μF·V/g)；体积比容即单位体积的钽阳极的电容量和形成电压的乘积，其单位为微法伏/厘米立方(μF·V/cm³)。

漏电流（DCL）是将阳极体部分（约为阳极高度的2/3）浸渍在电解液里，阳极接电源正极，浸在电解液里的阴极接电源负极，施加形成电压70%的直流电压2～3 min后读出漏电流值。漏电流又叫直流漏电流。

损耗角正切($\tan\delta$)。在理想的电容器中通过正弦交流电时，电流超前电压相位角90°，电容器不消耗能量，损耗功率为UI $\cos\phi=\cos90°=0$。但是实际电容器中由于有能量损耗存在，相位角小于90°，它的余角 δ 叫作损耗角（$\phi+\delta=90°$）（见图 10.5-21）。电容器的损耗功率为UI $\cos\Phi$ 或UI$\sin\delta$，

$\cos\phi$ 或 $\sin\delta$ 称为功率因数。一般电容器的损耗角 δ 很小，以至可以将 $\sin\delta$ 近似看作 $\tan\delta$。损耗角正切 $\tan\delta$ 是表征电容器或介质损耗质量的重要参数，它是电容器的有功功率与无功功率之比，即 $P_{有}/P_{无} = UI\sin\delta/UI\cos\delta = \tan\delta$。

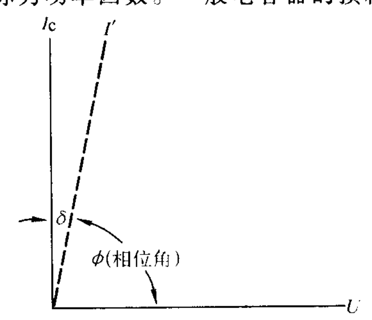


图 10.5-21　电容器的电流—电压相位图

钽粉的 $\tan\delta$ 值和钽电容器的等效串联电阻（ESR）有着直接的关系，在电容器的等效串联电路中 $\tan\delta$ 和 ESR 有如下的关系式：

$$\tan\delta = R/X_c = \omega C_s R,\quad R = \sqrt{Z^2 - X^2},\quad \omega = 2\pi f$$

式中，R 为等效串联电阻；X_c 为电容器的电抗；C_s 为容量；Z 为电容器的阻抗；X 为电容器的容抗与感抗的代数和；f 为频率。

钽粉中间产品和最终产品的电气性能检测报告单见表 10.5-7。

1.2.3　类别、品级、技术标准与应用选择

表 10.5-7　电气性能检验报告单

样品编号	漏电流		电容量	损耗	击穿电压	收缩率/%			压制密度	折丝
	$I/\mu A\cdot g^{-1}$	$K/\mu A\cdot\mu F^{-1}\cdot V^{-1}$	$CV/\mu F\cdot V\cdot g^{-1}$	$\tan\delta/\%$	VB/V	长	径	$(V_1 - V_2)/V_1$	$g\cdot cm^{-3}$	次数
×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××
×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××
实验条件	×××		单支漏电流		×××					

高（中、低）压，高（中、低）比容是指用钽粉所制造的电容器应用在某一电压（工作电压或额定电压）范围里和具有某一比容范围。实际上这没有明确的界限，特别是对于比容高低的概念，根据时间和地域变化有很大的不同，如在上世纪 70 年代，国内把 3 000 μF·V/g 比容的钽粉称作高比容钽粉，80 年代初把 10 000 μF·V/g 比容的钽粉称作超高比容钽粉，而 80 年代末则把 30 000 μF·V/g 以上的钽粉称作高比容钽粉。

现在国内外电容器级钽粉通常按照制取方法、比容高低及制作电容器时能够承受的耐压程度大体可分为以下几种类型：

1）钠还原法制取的中、低压级别的中、高比容钽粉；

2）电子束熔炼－氢化法制取的中、高压级别的低比容钽粉，一般是指应用到 35 V 以上的固体电解电容器并具有 4 000 μF·V/g 以下比容的钽粉；

3）钠还原钽粉或致密钽氢化粉经加工改变粒形制取的中、高压级别的片状钽粉。

在半个多世纪中，钽电解电容器的应用领域得到了不断扩展，电容器级钽粉的品质与级别不断有新的改进和提高。常规线路中应用的钽电解电容器一般多采用钠还原法制取的中压级别的中、高比容钽粉。有可靠性特殊要求的军事、通讯、航空、航天领域应用的中高压浸渍型钽电容器和固体钽电解电容器，主要选用中、高压级别的低比容钽粉或中、高压级别的片状钽粉。伴随着 20 世纪 90 年代以来电子技术的飞速发展，钽电解电容器的片式化、小型化、高容量化、低 ESR 化开拓了 IT 业、移动电话、通讯和便携式消费类电子产品的新应用，钠还原法制取的低压高比容钽粉成为了应用的主流，其用量已接近电容器级钽粉消费总量的 90%。

由于钽冶炼和电容器制造技术的快速发展，产品性能不断改善，因此国外一直没有统一的电容器级钽粉国际标准，我国电容器级钽粉的国家标准（GB/T 3136—1995）也相对落后。在电容器级钽粉的实际应用中，国内外一般都是在钽粉企业标准的基础之上，由供需双方共同签定协议而履行一种产品供货标准。下面列举的各级别电容器级钽粉的标准值是指双方可以接受的技术指标，典型值是指通常销售的钽粉有代表性批次的实际值。

（1）钠还原中压钽粉

钠还原中压钽粉具有化学纯度高、流动性好的特点，适合制作 50 V 以下固体电解质钽电容器。

1）牌号与生产厂家　国内外主要钠还原中压钽粉的牌号与生产厂家见表 10.5-8。

2）加工工艺　FTW60、FTW80、FTW100、FTW150、FTW170、FTW230 中压钽粉的加工工艺如下。

① 钠还原温度：800～1 000℃。

表 10.5-8　国内外主要钠还原中压钽粉牌号与生产厂家

公司与牌号 品级/μF·V·g⁻¹	宁夏东方有色金属集团	株洲硬质合金集团 九江有色金属冶炼厂	美国 Cabot 集团		德国 Starck 集团	
			美国 Cabot	日本昭和 Cabot	美国 NRC	日本 V-Tech
6 000	FTW60	FTa40－60		DCTHT	VR6	VR6
8 000	FTW80	FTa35－80		DCUH－6	VR4	VFI－10K
10 000	FTW100	FTa25－100			VR3	VFI－12K
15 000	FTW150			S－187		VFI－20K
17 000	FTW170	FTa25－170	C110			VFI－18K
17 500	FWT175		C120		ST－18K	
23 000	FWT230	FTa25－230	C310	S－240	ST－23K	VFI－23K

② 热处理温度：1 200~1 550℃。

③ 若氧含量超过标准，降氧掺镁量是钽粉质量的0.5%~4%，加热温度800~1 000℃。

3）供应状态 -60目粉末，聚氯乙烯瓶装或真空包装。

4）储存时间 18个月。

5）化学成分 FTW60、FTW80、FTW100、FTW150、FTW170、FTW230中压钽粉的化学杂质含量见表10.5-9。

表10.5-9 中压钽粉化学杂质含量

（质量分数）（≤） 10^{-6}

牌号	特性值	O	C	H	Fe+Ni+Cr	Si	Ca	K+Na	Mo	W	Nb
FTW60	标准值	1 800	50	60	75	30	5	20	10	10	30
	典型值	1 700	20	30	25	10	<5	8	5	5	<30
FTW80	标准值	2 200	55	60	75	30	5	20	10	10	30
	典型值	2 000	25	30	25	10	<5	8	5	5	<30
FTW100	标准值	2 200	55	60	75	30	5	20	10	10	30
	典型值	2 000	25	50	25	10	<5	8	5	5	<30
FTW150	标准值	2 400	80	..	120	40	5	40	20	15	30
	典型值	2 200	25	30	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW170	标准值	1 800	40	80	75	20	5	20	10	10	30
	典型值	1 500	25	70	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW175	标准值	2 400	30	80	70	30	5	20	10	10	30
	典型值	2 200	20	30	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW230	标准值	1 800	40	80	75	20	5	20	10	10	30
	典型值	1 500	25	70	25	10	<5	10	5	5	<30

6）物理性能 FTW60、FTW80、FTW100、FTW150、FTW170、FTW230中压钽粉的物理性能见表10.5-10。

表10.5-10 中压钽粉的物理性能

牌号	松装密度/g·cm^{-3}	费氏平均粒径/μm	流动性/s·(50 g)$^{-1}$	粒度分布/%	
				-60/+80目	-325目
FTW60	2.3~3.5	6.0~8.0	≤10	≤1.0	≤30
FTW80	1.8~2.3	3.5~6.0	≤10	≤1.0	≤30
FTW100	1.7~2.3	3.5~6.0	≤10	≤1.0	≤30
FTW150	1.5~2.1	2.5~4.2	≤10	≤1.0	≤50
FTW170	1.6~2.1	2.5~3.7	≤10	≤1.0	≤55
FTW175	1.6~2.1	2.5~4.2	≤10	≤1.0	≤55
FTW230	1.6~2.0	2.3~3.5	≤10	≤1.0	≤50

7）国家标准 化学杂质含量与物理性能见表10.5-11（GB/T 3136—1995）；

电气性能与检测条件见表10.5-12（GB/T 3136—1995）；

国外同类中高压钽粉的牌号和化学杂质含量见表10.5-13。

8）应用选择 钠还原中压中高比容钽粉的应用选择：电容器级钽粉的纯度对电容器阳极氧化膜的质量有重要影响，最终影响电容器成品的漏电性能。钽粉的松装密度、费氏平均粒径、粒度分布、粒形特点是其重要的物理特性。电容器阳极的制造应根据其规格设计选择不同容量级别和同一容量级别选择松装密度、费氏平均粒径、粒度分布具有不同特点的钽粉为原料，通过严格控制压制、烧结、氧化膜形成等过程的条件，从而制得收缩率适宜、具有适当的拔丝强度、孔隙度高、孔径分布均匀、大孔率高，并具有足够强度的电容器阳极，这是保证电容器成品具有优异性能的重要前提条件。

表10.5-11 中压钽粉的化学杂质含量与物理性能

牌号	杂质含量（质量分数）/10^{-6}≤													压制密度/g·cm^{-3}	松装密度/g·cm^{-3}	费氏平均粒径/μm
	O	C	N	Fe	Ni	Cr	Si	Al	Mo	Mn	Ti	Nb	F			
FTa25-180	2 400	100	120	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	4.5~5.5	1.5~2.5	1.5~3.0
FTa25-150	2 400	100	120	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	4.5~5.5	1.5~2.5	1.5~3.0
FTa25-120	2 400	100	120	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	5.0~6.0	2.0~3.0	3.0~3.5
FTa35-100	2 400	90	100	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	5.0~6.5	1.5~3.0	2.5~5.0
FTa35-80	2 300	90	100	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	5.5~6.5	2.0~3.5	4.0~6.0
FTa40-80	2 400	90	100	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	5.5~6.5	2.0~3.5	4.0~6.0
FTa40-60	2 000	80	80	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	6.0~7.0	2.0~3.5	4.0~7.0
FTa40-50	2 000	80	80	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	6.0~7.0	2.0~3.5	4.5~7.5
FTa40-42	1 800	80	70	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	6.0~7.5	2.0~3.5	5.0~8.0
FTa40-35	1 600	80	70	50	50	50	50	10	20	5	5	50	30	6.0~8.0	3.0~4.0	7.0~9.5

表10.5-12 中压钽粉的电气性能与检测条件

牌号	检测条件				指标				
	形成电压/V	压块质量/g·支$^{-1}$	压制密度/g·cm^{-3}	烧结条件/(℃/min)	质量比容①/μF·V·g^{-1}	漏电流/μA·g^{-1}≤	损耗(tanδ)/%≤	击穿电压/V≥	体积收缩率/%≤
FTa25-180	100	1.0	4.5	1 600/30	18 000	5×10^{-4}	15	140	—
FTa25-150	100	1.0	4.5	1 600/30	15 000	5×10^{-4}	15	160	—
FTa25-120	100	1.0	5.0	1 600/30	12 000	5×10^{-4}	15	160	—
FTa35-100	160	1.0	5.5	1 700/30	10 000	6×10^{-4}	12	180	20

续表 10.5-12

牌号	检测条件				指　标				
	形成电压/V	压块质量 /g·支$^{-1}$	压制密度 /g·cm^{-3}	烧结条件 /（℃/min）	质量比容① /μF·V·g^{-1}	漏电流 /μA·g^{-1}≤	损耗 （tanδ）/%≤	击穿电压/V≥	体积收缩率/%≤
FTa35－80	160	1.0	5.5	1 700/30	8 000	6×10^{-4}	12	190	18
FTa40－80	200	2.0	5.5	1 750/30	8 000	6×10^{-4}	10	230	18
FTa40－60	200	2.0	5.5	1 800/30	6 000	6×10^{-4}	10	230	18
FTa40－50	200	2.0	6.0	1 900/30	5 000	6×10^{-4}	10	240	22
FTa40－42	200	2.0	6.5	1 900/30	4 200	6×10^{-4}	8	240	20
FTa40－35	200	2.0	6.5	1 900/30	3 500	6×10^{-4}	8	240	20

① 比容公称值$^{+10\%}_{-5\%}$。

表 10.5-13　国外中高压钽粉的化学杂质含量（质量分数）（≤）　10^{-6}

牌号	生产厂家	O	C	H	Fe＋Ni＋Cr	Si	Ca	K＋Na	Mo	W	Nb
VR6	Starck①	1 100	45		60		10	20	10	10	20
DCUH－6	昭和 Cabot①	2 100	80		120	50		20			30
	产品报告	2 070	17	＜10	＜35	9		4			
VFI－18K	日本 V－Tech①	2 700	40	30	70	30	3	15	10	10	20
	日本 V－Tech②	2 540	29		21	＜10		6			
C120	Cabot②	2 290	25		25			11			
S－187	昭和 Cabot②	2 210	38		23	15		7			
TR－23K	Starck 泰国厂②	1 790	25	50	20			8	5	5	
C310	Cabot②	1 880	46		54	12		12			

① 为标准值。
② 为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

一般，钽粉烧结体形成的阳极的比容（CV/g）、直流漏电流（DCL）随着烧结温度的提高而降低；烧结体的体积收缩率（SHV）和击穿电压随着烧结温度的提高而增加；赋能电压提高，导致比容降低，漏电流增高；阳极压制密度增加，压块强度增高，孔隙度降低，比容降低。对于中压中高比容钽粉而言，原生粒子较粗大，比表面积不是很大，松装密度、费氏粒径均稍大，所以对压制、烧结的条件不是十分敏感，烧结温度较高，可以依据此特点确定应用中压中高比容钽粉制作电容器阳极的工艺条件。

国内外中压钽粉推荐使用的工作电压和比容范围见表 10.5-14。

9）特性曲线　以下阳极体烧结的保温时间均为 30 min。

① 钽粉比容与烧结温度关系曲线见图 10.5-22。

② 直流漏电流（DCL）与烧结温度关系曲线见图 10.5-23。

③ 钽粉击穿电压和烧结温度关系曲线见图 5-24。

④ 钽粉烧结体的体积收缩率和烧结温度关系曲线见图 10.5-25。

⑤ 钽粉的 CV 与赋能电压关系曲线见图 10.5-26。

表 10.5-14　国内外中压钽粉推荐使用范围

牌号	生产厂家	压制密度/g·cm^{-3}	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容 /μF·V·g^{-1}
FTW60	宁夏	5.5～7.5	（1 600～1 900）×（15～30）	≤200	≤50	7 500
VR6	Starck					
FTW80	宁夏	5.5～7.0	（1 600～1 850）×（15～30）	≤200	≤50	13 000
DCUH.6	昭和 Cabot					
FTW100	宁夏	5.0～7.0	（1 600～1 850）×（15～30）	≤200	≤50	14 000
TR－10K	泰国 Starck					
FTW150	宁夏	5.0～6.5	（1 500～1 750）×（15～30）	≤150	≤35	18 000
FTW170	宁夏	5.0～6.5	（1 500～1 700）×（15～30）	≤150	≤35	18 000
VFI－18K	日本 V－Tech					
FTW175	宁夏	5.0～6.5	（1 500～1 700）×（15～30）	≤150	≤35	15 000
S－187	昭和 Cabot					
FTW230	宁夏	5.0～6.5	（1 500～1 650）×（15～30）	≤100	≤25	23 000
TR－23K	泰国 Starck					

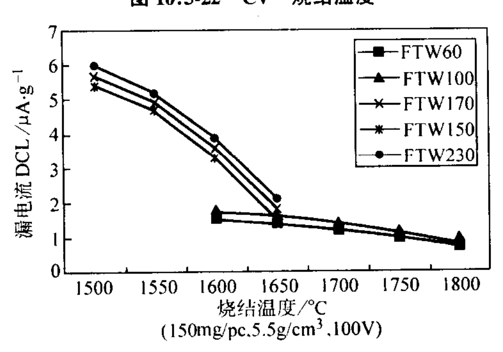


图 10.5-22 CV-烧结温度

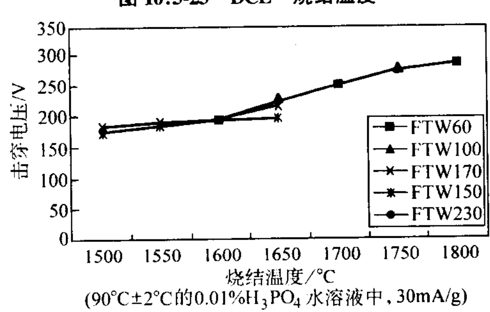


图 10.5-23 DCL-烧结温度

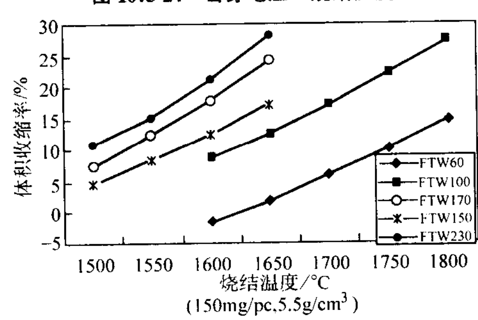


图 10.5-24 击穿电压-烧结温度

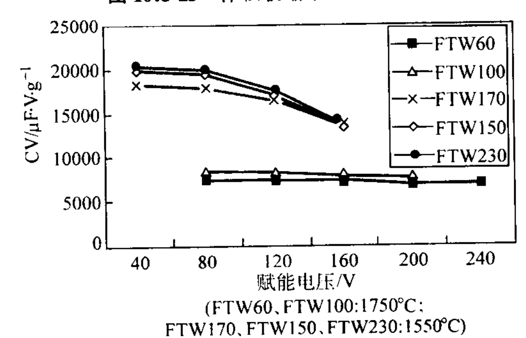


图 10.5-25 体积收缩率-烧结温度

图 10.5-26 CV-赋能电压

⑥ 钽粉 DCL 与赋能电压关系曲线见图 10.5-27。

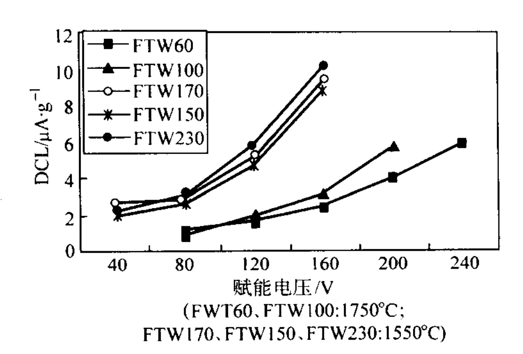


图 10.5-27 DCL-赋能电压

⑦ 钽粉的 CV 与压制密度关系曲线见图 10.5-28。

⑧ 钽粉的 DCL 与压制密度关系曲线见图 10.5-29。

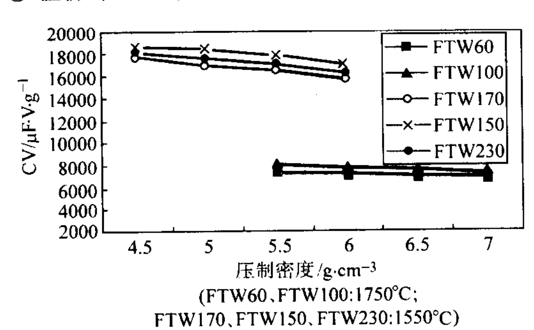


图 10.5-28 CV-压制密度

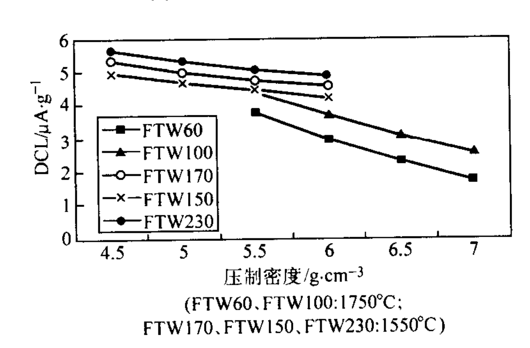


图 10.5-29 DCL-压制密度

⑨ 钽粉的压块强度与压制密度关系曲线见图 10.5-30。

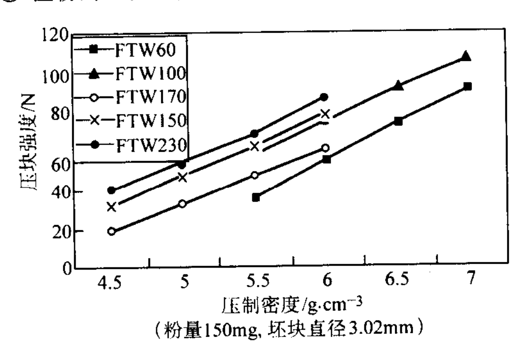


图 10.5-30 压块强度-压制密度

10) 微观结构

① FTW60 钽粉放大 10 000 倍的扫描电镜照片见图 10.5-31。

② FTW100 钽粉的扫描电镜照片见图 10.5-32。

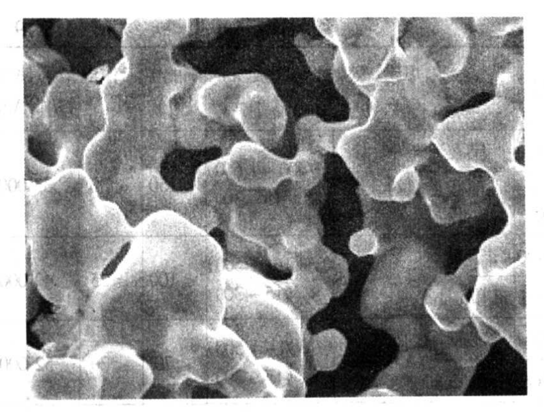


图 10.5-31　FTW60 钽粉的 SEM 照片

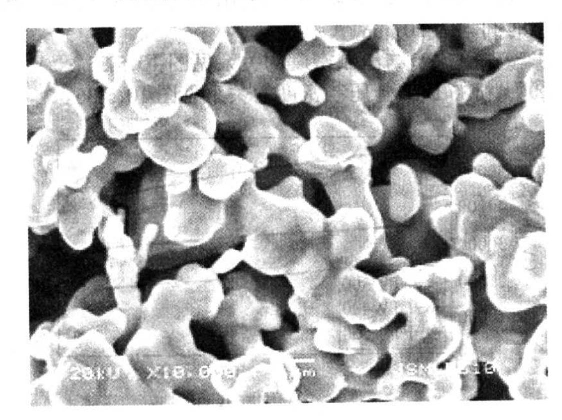


图 10.5-32　FTW100 钽粉的 SEM 照片

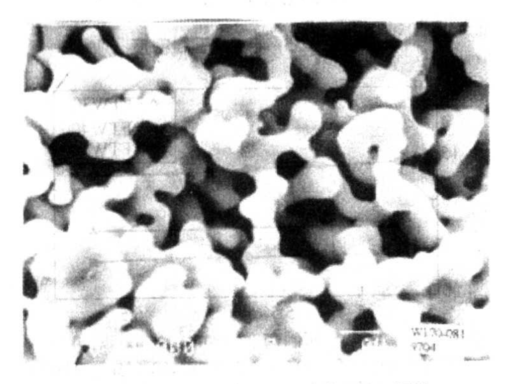


图 10.5-33　FTW170 钽粉的 SEM 照片

③ FTW170 钽粉放大 10 000 倍的扫描电镜照片见图 10.5-33。

④ FTW230 钽粉的扫描电镜照片见图 10.5-34。

(2) 30 000 ~ 50 000 μF·V/g 钠还原低压高比容钽粉

20 世纪 90 年代以来，移动电话、个人电脑、汽车电子

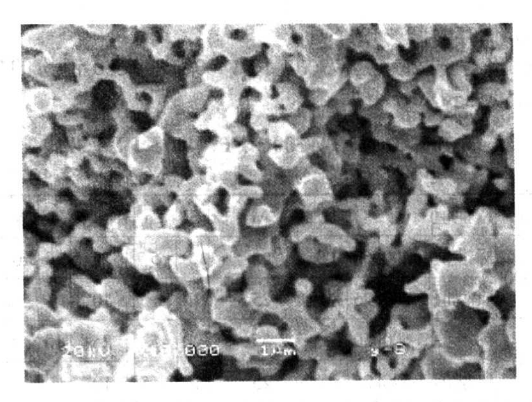


图 10.5-34　FTW230 钽粉的 SEM 照片

和众多消费类电子产品的需求量不断增长。这些贴近人们生活的电子装置必须具有良好的高频特性，相应地对钽电容器这种电子元件的片式化、微型化、大容量化、以及对其 ESR 和频率特性均提出了更高的要求。由于钽电容器在容量、耐大电流通过的时间优于多层陶瓷电容器，在抑制高频电压波动上又胜于大容量的铝电容器。因而，兼顾了陶瓷和铝电容器两者优点的钽电容器在移动电话、个人电脑等新的应用领域显示了强劲的势头。钽电容器向着片式化、微型化、高容量化和低 ESR 方向的发展极大地带动了电容器级钽粉比容的不断提升。近十余年间国内外钽粉的比容几乎以每年 10 000 μF·V/g 的增长速度攀升，从 1990 年前后的30 000 μF·V/g 上升到了 2000 年的 150 000 μF·V/g（实验室水平），并且综合性能得到了很大改善，这些级别的高比容钽粉适于制作工作电压 35 V 以下的小型高容量固体钽电容器。

一般称 30 000 μF·V/g 以上的钽粉为高比容钽粉。目前 30 000、40 000、50 000 μF·V/g 比容的几种钽粉国内外电容器厂家使用最多，相对应的国内 FTW300、FTW320、FTW400、FTW500 钽粉也是由钠还原氟钽酸钾生产的。这种钠还原得到的钽粉具有原粉很细，比表面积很大，松装密度很低的优良物性，具有良好的物理特性对于高比容钽粉是非常重要的。宁夏东方有色金属集团在对钽粉微观结构进行深入研究的基础上，采用精炼和热团化技术，生产出了具有化学纯度高、松装密度适中、流动性好、粒度分布集中、颗粒强度和坯块强度大、烧结体空隙度大、孔径分布良好的各品级高比容钽粉。

1) 牌号与生产厂家　国内外 30 000 ~ 50 000 μF·V/g 低压高比容钠还原钽粉的主要牌号与生产厂家见表 10.5-15。

2) 加工工艺

① 钠还原温度：800 ~ 980℃。

② 团化、热处理温度：1 200 ~ 1 550℃。

③ 降氧掺镁量是钽粉质量的 0.5% ~ 4%，加热温度 750 ~ 980℃。

3) 供应状态　－60 目粉末，聚氯乙烯瓶装或真空包装。

表 10.5-15　国内外主要钠还原低压高比容钠还原钽粉牌号与生产厂家

公司与牌号 / 品级/$\mu F \cdot V \cdot g^{-1}$	宁夏东方有色金属集团	九江有色金属冶炼厂	美国 Cabot 集团		德国 Starck 集团	
			美国 Cabot	日本昭和 Cabot	美国 NRC	日本 V－Tech
30 000	FTW300	FTa16－300	C410	S－300，S－305，S－306①	ST－30K	VFI－30K
32 000	FTW320					VFI－30K
40 000	FTW400		C510	S－400，S－405，S－406	ST－40K	VFI－40K
50 000	FTW500		C610	S－500，S－505，S－506	ST－50K	VFI－50K

① S－300 是比容为 30 000 μF·V/g 的钽粉，S－305 是高掺氮 30 000 μF·V/g 的钽粉，S－306 是高团化 30 000 μF·V/g 的钽粉，这些钽粉宁夏东方有色金属集团也都生产，统称 FTW300，供货标准和用户协商确定。40 000 ~ 80 000 μF·V/g 的钽粉也是如此。

4）储存时间 12个月。

5）化学成分 FTW300、FTW400、FTW500钽粉的化学杂质含量见表10.5-16。

表10.5-16 FTW300、FTW400、FTW500钽粉的化学杂质含量（质量分数） 10^{-6}

牌号	特性值	O	C	H	Fe+Ni+Cr	Si	Ca	K+Na	Mo	W	Nb
FTW300	标准值	2 400	50	100	55	20	5	25	10	10	50
	典型值	2 200	25	80	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW320①	标准值	2 600	50	100	55	20	5	25	10	10	50
	典型值	2 200	25	80	25	10	<5	10	5	5	<30
FTW400	标准值	2 800	60	120	75	30	5	35	10	10	50
	典型值	2 400	35	110	25	10	<5	15	5	5	<30
FTW500	标准值	3 000	70	140	75	30	5	35	10	10	50
	典型值	2 800	40	120	25	10	<5	20	5	5	<30

① FTW320是供国内一些电容器厂家使用的钽粉，和FTW300性能差不多，只是加工工艺不同，个别化学杂质，如N、O含量不同。

国外部分30 000～50 000 μF·V/g钽粉物理化学性能见表10.5-17。

表10.5-17 国外部分30 000～50 000 μF·V/g钽粉物理化学性能①

牌号	松装密度/g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性/s·(50 g)⁻¹	化学杂质含量(质量分数)/10⁻⁶							
				O	H	C	Fe+Ni+Cr	Si	K+Na	Mg
VFI-30K	1.76	3.38	15	2 000	60	56	30	15	11	5
C-510	1.45	1.8	20	2 690	57	26	26		21	
S-406	1.75	2.51	16	2 570	80	40	23	14	7	6
S-506	1.67	2.52	18	3 020	100	68	20	10	13	7

① 数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

6）物理性能 FTW300、FTW400、FTW500钽粉的主要物理性能见表10.5-18。

表10.5-18 FTW300、FTW400、FTW500钽粉主要物理性能

牌号	松装密度/g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性/s·(50 g)⁻¹	粒度分布/%	
				-60/+80目	-325目
FTW300	1.7～2.1	2.5～3.8	≤12	≤1.0	≤35
FTW320	1.7～2.1	2.5～3.8	≤12	≤1.0	≤35
FTW400	1.6～2.0	2.3～3.6	≤12	≤1.0	≤35
FTW500	1.6～2.0	2.3～3.6	≤12	≤1.0	≤35

7）应用选择 国内外30 000～50 000 μF·V/g钽粉推荐使用的工作电压及比容范围见表10.5-19。

表10.5-19 国内外30 000～50 000 μF·V/g钽粉推荐使用范围

牌号	生产厂家	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
FTW300	宁夏	4.5～6.5	(1 400～1 550)×(15～30)	≤100	≤25	33 000
VR6	Starck					

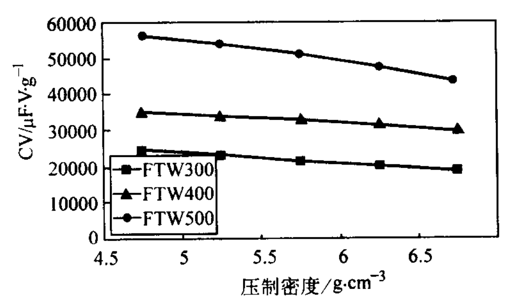
续表10.5-19

牌号	生产厂家	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
FTW320	宁夏	4.5～6.5	(1 400～1 650)×(15～30)	≤150	≤35	33 000
VFI-30K	Starck、V-Tech					
FTW400	宁夏	4.5～6.5	(1 350～1 500)×(15～30)	≤100	≤25	43 000
S-406	昭和Cabot					
FTW500	宁夏	4.5～6.5	(1 300～1 500)×(15～30)	≤70	≤20	52 000
S-506	昭和Cabot					

8）特性曲线 以下阳极体烧结时，除指定的外，其余的保温时间均为20 min。

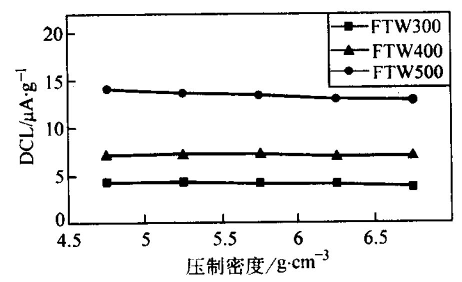
① 钽粉的CV与压制密度的关系见图10.5-35。

② 钽粉的DCL与压制密度的关系见图10.5-36。



(FTW300:1520℃/30min,70V;FTW400:1450℃/10min,70V;FTW500:1400℃/30min,30V)

图10.5-35 CV-压制密度

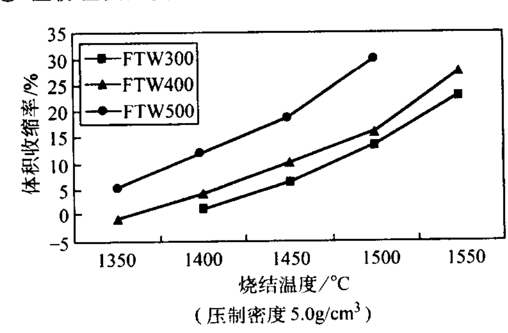


(FTW300:1520℃/30min,70V;FTW400:1450℃/10min,70V;FTW500:1400℃/30min,30V)

图10.5-36 DCL-压制密度

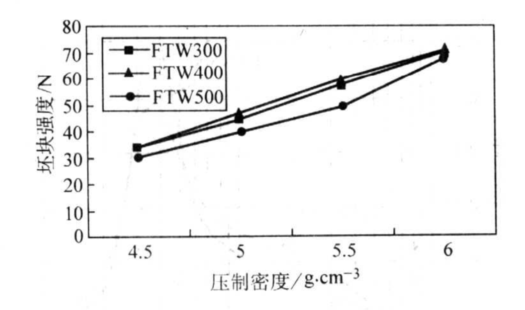
③ 钽粉烧结体的体积收缩率和烧结温度的关系见图10.5-37。

④ 钽粉坯块强度和压制密度的关系 见10.5-38。



(压制密度5.0g/cm³)

图10.5-37 体积收缩率-烧结温度



（粉量150mg，直径 3.02mm）

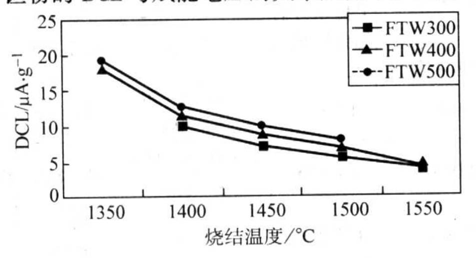
图 10.5-38 坯块强度 – 压制密度

⑤ 钽粉的 DCL 与烧结温度的关系见图 10.5-39。

⑥ 钽粉的 CV 与烧结温度的关系见图 10.5-40。

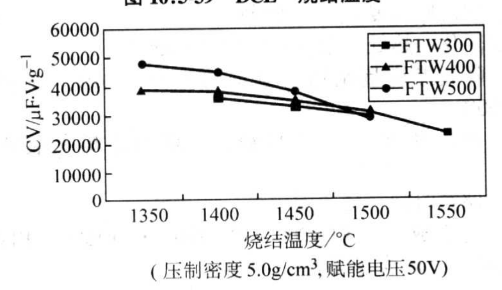
⑦ 钽粉的 CV 与赋能电压的关系见图 10.5-41。

⑧ 钽粉的 DCL 与赋能电压的关系见图 10.5-42。



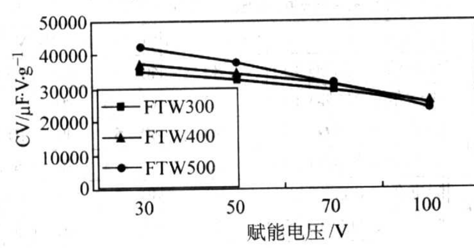
（压制密度 5.0g/cm³，赋能电压50V）

图 10.5-39 DCL – 烧结温度



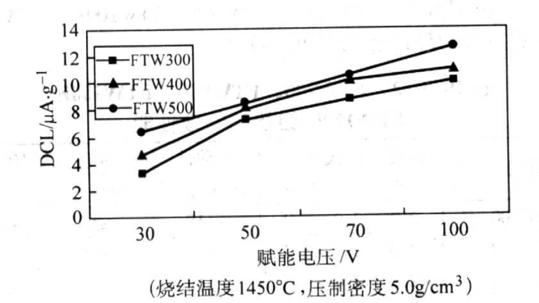
（压制密度 5.0g/cm³，赋能电压50V）

图 10.5-40 CV – 烧结温度



（烧结温度1450°C，压制密度 5.0g/cm³）

图 10.5-41 CV – 赋能电压

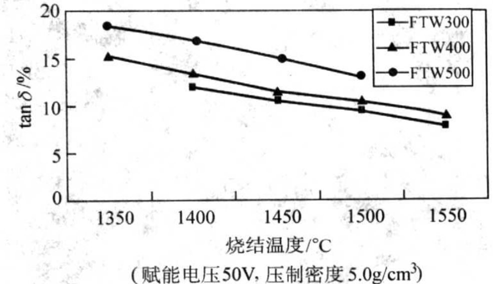


（烧结温度1450°C，压制密度 5.0g/cm³）

图 10.5-42 DCL – 赋能电压

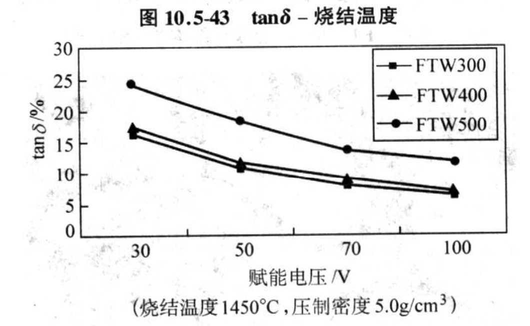
⑨ 钽粉的损耗（tanδ）与烧结温度的关系见图 10.5-43。

⑩ 钽粉的损耗（tanδ）与赋能电压的关系见图 10.5-44。



（赋能电压50V，压制密度 5.0g/cm³）

图 10.5-43 tanδ – 烧结温度



（烧结温度1450°C，压制密度 5.0g/cm³）

图 10.5-44 tanδ – 赋能电压

9）微观结构

① FTW500 钽粉的微观结构的扫描电镜照片（放大 20 000倍）见图 10.5-45。

② FTW300 钽粉颗粒的微观结构的扫描电镜照片见图 10.5-46。

③ FTW400 钽粉微观结构的扫描电镜照片见图 10.5-47。

④ FTW400 钽粉多孔团化颗粒结构的扫描电镜照片见图 10.5-48。

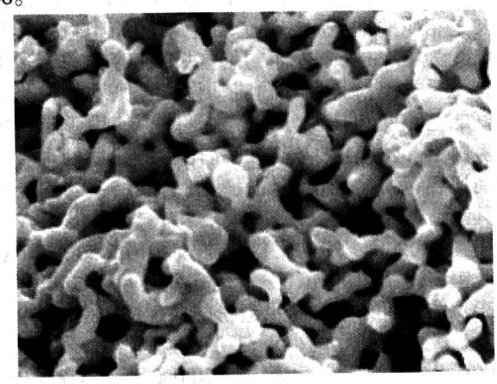


图 10.5-45 FTW500 钽粉微观形貌的 SEM 照片

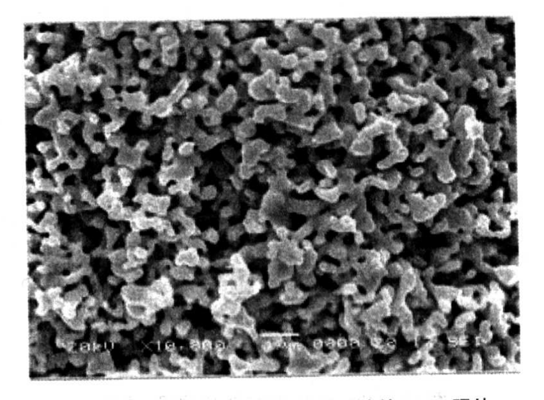


图 10.5-46 FTW300 钽粉微观形貌的 SEM 照片

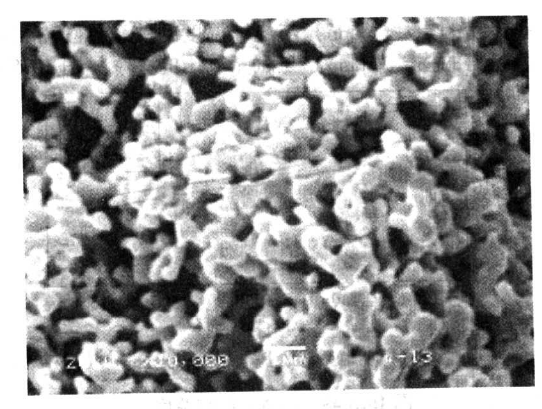


图 10.5-47 FTW400 钽粉微观结构的 SEM 照片

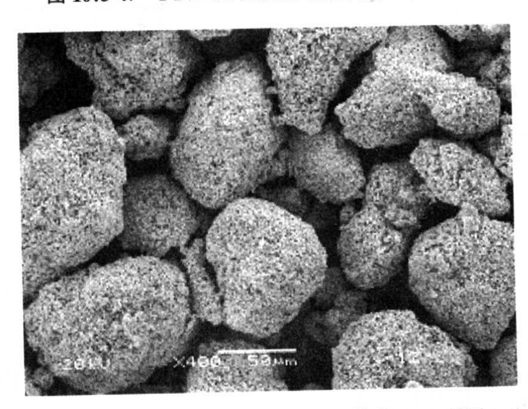


图 10.5-48 FTW400 钽粉团化颗粒的 SEM 照片

(3) 70 000 ~ 120 000 μF·V/g 钠还原低压高比容钽粉

70 000、80 000、100 000 和 120 000 μF·V/g 钽粉是目前国内外电容器厂家使用比容最高、用量增长较快的几种钽粉。宁夏东方有色金属集团的 FTW700、FTW800、FTW100K 和 FTW120K 是相应的钠还原钽粉，其原粉的原生粒子很细，如 FTW100K 约为 100 nm 或更细。用这些高比容钽粉制造电容器阳极，首先要求钽粉有良好的流动性，否则不能成型；其次要有良好的空隙度和孔径分布，这是能否使用于制造电容器的关键。由于开发应用了先进的高比容钽粉后处理技术，因此这些高比容钽粉物理性能优良，烧结体阳极的孔径分布良好，用其制造的电容器 ESR 较低，电容量引出率较高。图 10.5-49 是 FTW120K 钽粉的团化颗粒。图 10.5-50 是 FTW800 钽粉和参照钽粉烧结块的孔径分布（压制密度 4.5 g/cm³，烧结条件 1 300℃/20 min），和参照钽粉相比，FTW800 钽粉烧结块的空隙度较大，细孔比例小，有利于被膜。

1）牌号与生产厂家 国内外 70 000 ~ 120 000 μF·V/g 低压高比容钽粉的主要牌号与生产厂家见表 10.5-20。

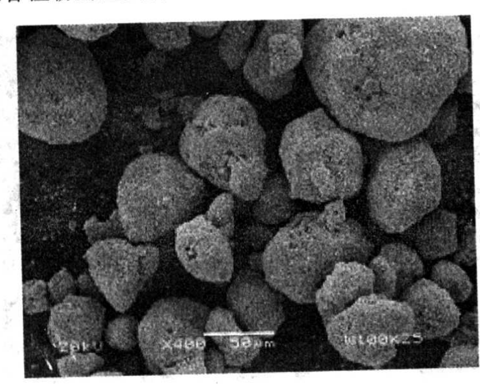


图 10.5-49 FTW120K 钽粉的团化颗粒

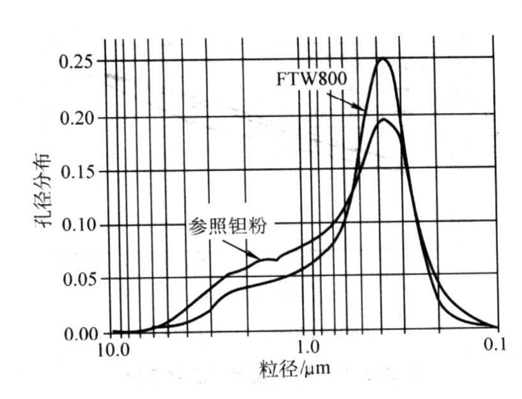


图 10.5-50 FTW800 钽粉和参照钽粉的孔径分布对比

表 10.5-20 国内外低压高比容钽粉的主要牌号与生产厂家

品级/μF·V·g⁻¹ \ 公司与牌号	宁夏东方有色金属集团	美国 Cabot 集团	德国 Starck 集团	
		昭和 Cabot	美国 NRC	日本 V-Tech
70 000	FTW700	S-700，S-705，S-706	ST-70K	VFI-70K
80 000	FTW800	S-800，S-805，S-806	ST-80K	VFI-80K
100 000	FTW100K	S-10	ST-100K	VFI-100K

2）加工工艺

① 钠还原温度：750 ~ 950℃。

② 团化、热处理温度：1 150 ~ 1 450℃。

③ 降氧掺镁量是钽粉重量的 0.5% ~ 4%，加热温度 750 ~ 950℃。

3）供应状态 -60 目粉末，聚氯乙烯瓶装或真空包装。

4）储存时间 12 个月。

5）化学成分 FTW700、FTW800、FTW100K、FTW120K 钽粉的化学杂质含量见表 10.5-21。

表 10.5-21 FTW700、FTW800、FTW100K、FTW120K 钽粉的化学杂质含量（质量分数）(≤) 10^{-6}

牌号	特性值	O	C	H	Fe + Ni + Cr	Si	Ca	K + Na	Mo	W	Nb
FTW700	标准值	4 000	60	150	80	40	5	40	10	10	50
	典型值	3 250	40	120	25	15	< 5	20	5	5	< 30
FTW800	标准值	5 000	60	150	80	40	5	40	10	10	50
	典型值	4 500	50	140	25	15	< 5	30	5	5	< 30
FTW100K	标准值	7 000	75	200	80	40	5	50	10	10	50
	典型值	6 500	65	150	25	15	< 5	40	5	5	< 30
FTW120K	标准值	8 000	80	250	80	40	5	50	10	10	50
	典型值	8 000	70	180	25	15	< 5	40	5	5	< 30

6）物理性能 FTW700、FTW800、FTW100K、FTW120K 钽粉的主要物理性能见表 10.5-22。

表 10.5-22 FTW700、FTW800、FTW100K、FTW120K 钽粉的物理性能

牌号	松装密度 /g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性 /s·(50 g)⁻¹	粒度分布/%	
				-60/+80 目	-325 目
FTW700	1.4 ~ 2.0	2.0 ~ 3.0	≤18	≤5	≤35
FTW800	1.4 ~ 2.0	1.4 ~ 3.0	≤18	≤5	≤30
FTW100K	1.4 ~ 2.0	1.4 ~ 3.0	≤18	≤5	≤30
FTW120K	1.4 ~ 2.0	1.3 ~ 3.0	≤20	≤5	≤30

7) 国外 70 000 ~ 100 000 μF·V/g 部分牌号低压高比容钽粉 国外钽粉的化学杂质含量见表 10.5-23。国外钽粉的物理性能见表 10.5-24。

表 10.5-23 国外S-706、S-806、VFI-80K、S-10 钽粉的化学杂质含量① (质量分数)(≤)10^{-6}

牌号	生产厂家	O	C	H	Fe + Ni + Cr	Si	Mg	K + Na	Mo	W	Nb
S-706	昭和 Cabot	3 600	18	89	20	10	6	12	5	5	30
S-806	昭和 Cabot	4 100	25	110	22		5	11	5	5	30
VFI-80K	Starck-V-Tech	4 500	58		24	14		18	5	5	30
S-10	昭和 Cabot	5 130	42	140	56	10	10	15	5	5	30

① 数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

表 10.5-24 国外 S-806、VFI-80K、S-10 钽粉的物理性能①

牌号	生产厂家	松装密度 /g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性 /s·(50 g)⁻¹	粒度分布/%	
					-60/+80	-325 目
S-806	昭和 Cabot	2.01	2.36	15	2.3	19.9
VFI-80K	Starck-V-Tech	1.73	4.34	16	6.38	15.48
S-10	昭和 Cabot	1.70	1.54	20	2.21	7.75

① 数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

8) 应用选择 微型化、大容量片式钽电容器的发展要求钽粉的比容越来越高。为了获得更高比容，钽粉的粒径则需进一步细化，比容在 100 000 μF·V/g 以上钽粉的还原原生粒子已达 100 nm 或更小。使用这样细的钽粉制作电容器如何保证氧化膜的高质量，保证硝酸锰溶液的良好浸透性，使二氧化锰能很好地附着且呈现很高的可靠性，这是钽粉生产者和电容器制造者面临的共同课题。为此钽粉生产者开发了掺氮（抑制表面氧向基体扩散）、高效热团化、控氧等一系列新技术，以确保钽粉的松装密度、费氏粒径、孔隙度、粒度分布、收缩率、氧含量和所制造阳极的孔隙分布等性能的适宜性。低压高比容钽粉的应用需要电容器制造厂根据产品设计和自身具有的技术特色，同钽粉生产商共同协商不同品级高比容钽粉的技术标准和特殊条款。

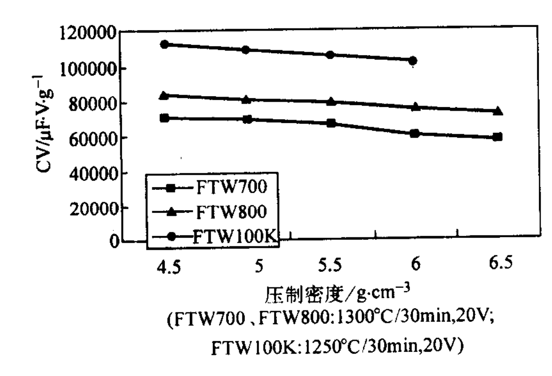
国内外 70 000 ~ 120 000 μF·V/g 钽粉推荐使用的工作电压与比容范围见表 10.5-25。

9) 特性曲线 以下阳极体烧结时，除指定的以外，其余的保温时间均为 20 min。

① 钽粉的 CV 与压制密度的关系见图 10.5-51。
② 钽粉的 DCL 与压制密度的关系见图 10.5-52。
③ 钽粉的坯块强度与压制密度的关系见图 10.5-53。
④ 钽粉的 DCL 与烧结温度的关系见图 10.5-54。
⑤ 钽粉的 CV 与烧结温度的关系见图 10.5-55。
⑥ 钽粉烧结体的体积收缩率与烧结温度的关系见图 10.5-56。

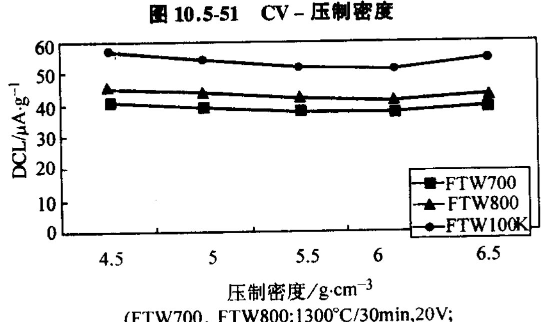
表 10.5-25 国内外 70 000 ~ 120 000 μF·V/g 钽粉推荐使用的工作电压与比容范围

牌号	生产厂家	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
FTW700	宁夏东方有色金属集团	4.5~5.5	(1 300~1 400) × (15~30)	≤70	≤20	75 000
S706	昭和 Cabot					
FTW800	宁夏东方有色金属集团	4.5~5.5	(1 250~1 300) × (15~30)	≤50	≤10	85 000
VFI-80K	Starck-V-Tech					
FTW100K	宁夏东方有色金属集团	4.5~5.5	(1 200~1 250) × (15~30)	≤50	≤10	110 000
S-10	昭和 Cabot					



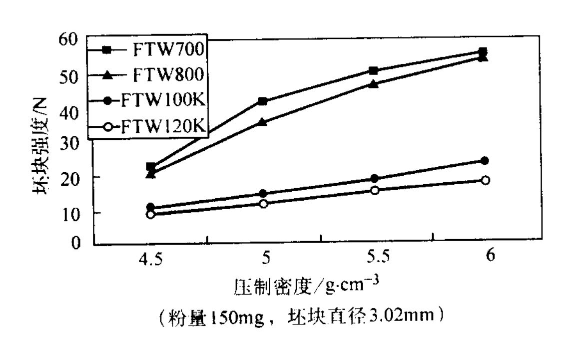
(FTW700、FTW800:1300℃/30min,20V;
FTW100K:1250℃/30min,20V)

图 10.5-51 CV-压制密度



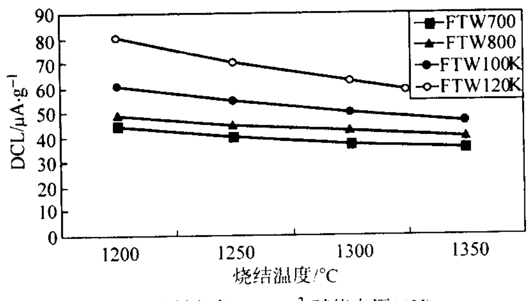
(FTW700、FTW800:1300℃/30min,20V;
FTW100K:1250℃/30min,20V)

图 10.5-52 DCL-压制密度



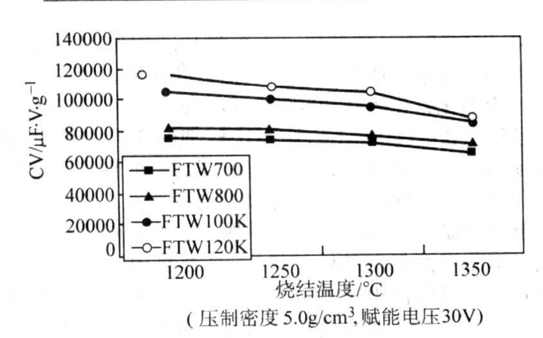
(粉量150mg，坯块直径3.02mm)

图 10.5-53 坯块强度-压制密度



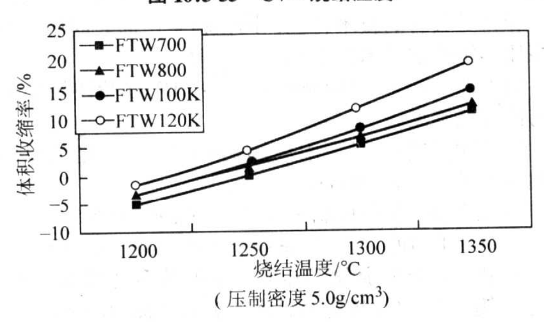
(压制密度 5.0g/cm³,赋能电压30V)

图 10.5-54 DCL-烧结温度



（压制密度 5.0g/cm³,赋能电压30V）

图 10.5-55　CV－烧结温度

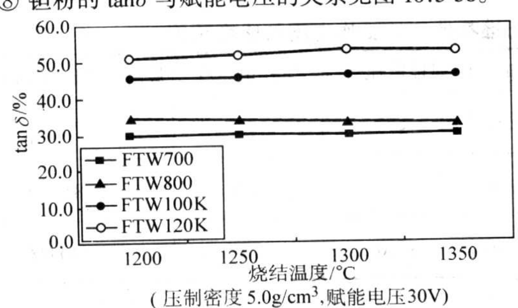


（压制密度 5.0g/cm³）

图 10.5-56　体积收缩率－烧结温度

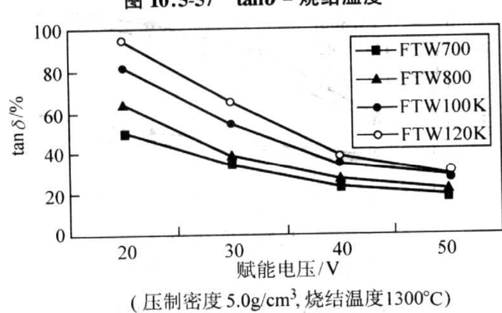
⑦ 钽粉的 tanδ 与烧结温度的关系见图 10.5-57。

⑧ 钽粉的 tanδ 与赋能电压的关系见图 10.5-58。



（压制密度 5.0g/cm³,赋能电压30V）

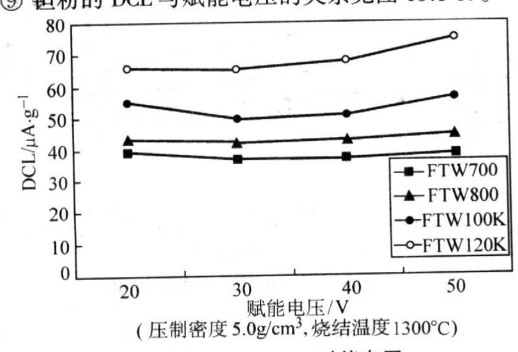
图 10.5-57　tanδ－烧结温度



（压制密度 5.0g/cm³, 烧结温度1300°C）

图 10.5-58　tanδ－赋能电压

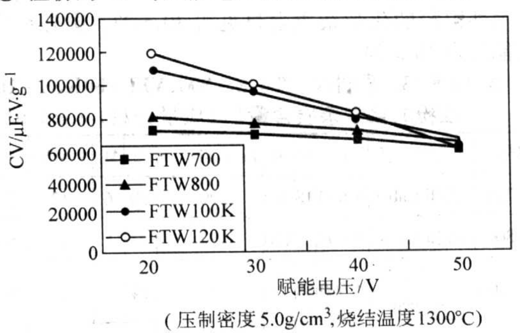
⑨ 钽粉的 DCL 与赋能电压的关系见图 10.5-59。



（压制密度 5.0g/cm³, 烧结温度1300°C）

图 10.5-59　DCL－赋能电压

⑩ 钽粉的 CV 与赋能电压的关系见图 10.5-60。



（压制密度 5.0g/cm³,烧结温度1300°C）

图 10.5-60　CV－赋能电压

10）形貌图

① FTW800 钽粉原粉的扫描电镜照片见图 10.5-61。

② FTW100K 钽粉原粉的扫描电镜照片见图 10.5-62。

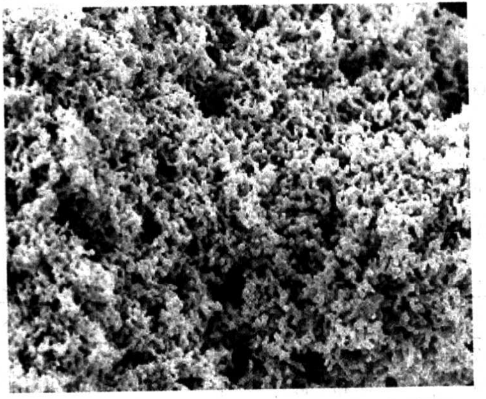


图 10.5-61　FTW800 钠还原钽粉原粉×8 000 的 SEM 照片

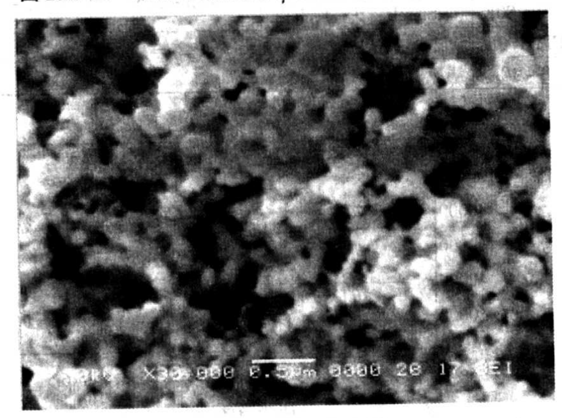


图 10.5-62　FTW100K 钠还原钽粉原粉的 SEM 照片

③ FTW700 钽粉原粉的扫描电镜照片见图 10.5-63。

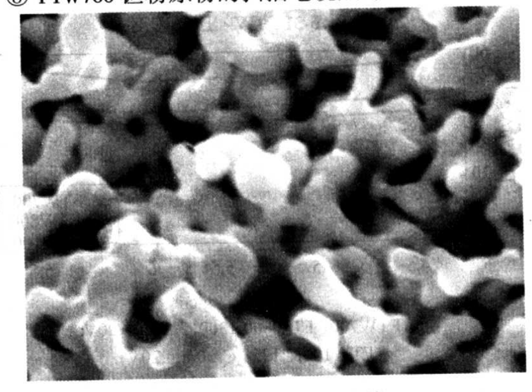


图 10.5-63　FTW700 钠还原钽粉原粉×30 000 的 SEM 照片

④ FTW120K 钽粉扫描电镜照片见图 10.5-64。

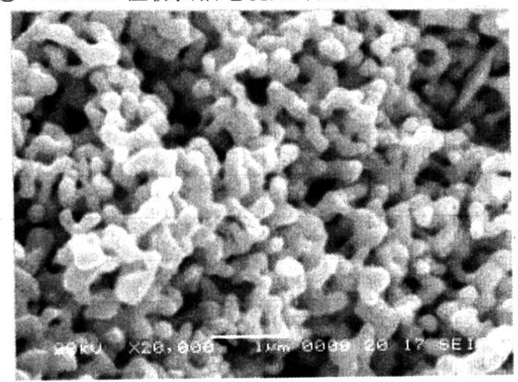


图 10.5-64　FTW120K 钠还原钽粉原粉的 SEM 照片

1.2.4　开发中的高比容钽粉

昭和 Cabot 用钠还原方法制取的 150 000 ~ 250 000 μF·V/g 高比容钽粉，1999 年就向用户发送了 S－15（比容为 150 000 μF·V/g）高比容钽粉样品。德国 Starck 公司采用气相镁还原方法制取的 150 000 μF·V/g 以上的高比容钽粉，现在也是送样阶段。宁夏东方有色金属集团用钠还原方法研究的 150 000 μF·V/g 以上高比容钽粉，也给用户送出了样品，同时还在开发用氧化钽金属热还原制取高比表面积钽粉的方法，并得到了 150 000 ~ 250 000 μF·V/g 的高比容钽粉。氟钽酸钾钠还原与氧化钽金属热还原制得的 150 000 μF·V/g 高比容钽粉的扫描电镜照片分别见图 10.5-65、图 10.5-66。

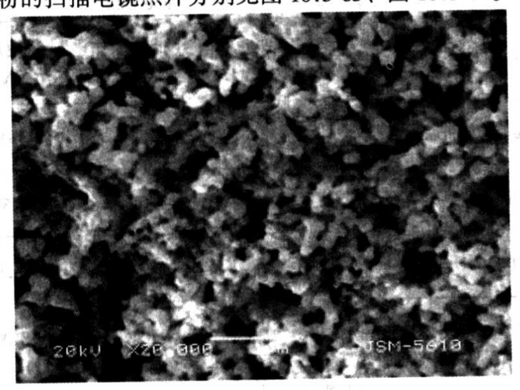


图 10.5-65　氟钽酸钾钠还原钽粉的 SEM 照片

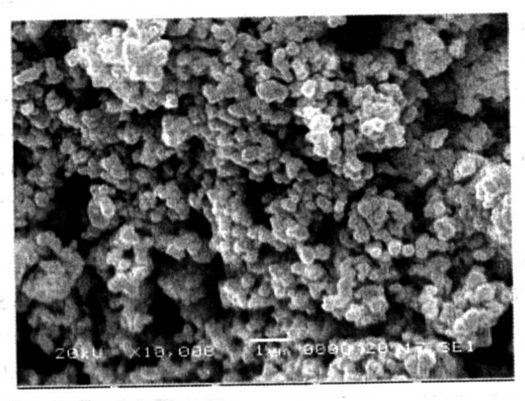


图 10.5-66　氧化钽金属热还原钽粉的 SEM 照片

150 000 μF·V/g 以上的高比容钽粉原生粒子太细，孔径也太小，制作电容器有较大困难，目前已有少数公司投入小批量使用。宁夏东方有色金属集团的钠还原钽粉 FTW150K 样品以及昭和 Cabot 的 S15 样品的化学杂质含量、物理性能与电气性能分析检测结果如下。

（1）化学成分

150 000 μF·V/g 高比容钽粉的化学杂质含量见表 10.5-26。

表 10.5-26　150 000 μF·V/g 钽粉的化学杂质含量①

（质量分数）　10^{-6}

牌　号	O	C	N	H	Fe	Ni	Cr	K	Na	Mg
FTW150K	8 980	45	3 200	330	10	10	5	48	4	6
S15	9 000	50	2 600	270	10	20	5	10	3	8

①　数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

（2）物理性能

150 000 μF·V/g 高比容钽粉的物理性能见表 10.5-27。

表 10.5-27　150 000 μF·V/g 高比容钽粉的物理性能①

牌　号	比表面积 $/m^2·g^{-1}$	松装密度 $/g·cm^{-3}$	费氏粒径/μm	流动性/ $s·(50\ g)^{-1}$	粒度分布/% －60/＋80 目	粒度分布/% －325 目
FTW150K	4.29	1.69	1.13	12	1.68	8.34
S15	3.25	1.25	0.56	21	0	8.40

①　数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

（3）湿式电性能

150 000 μF·V/g 钽粉的湿式电性能检测是将 100 mg 钽粉压制成压制密度为 5.0 g/ cm^3 的坯块，接着在真空高温炉里于 1 200℃烧结 20 分钟，20 V 赋能条件下检测钽阳极的比容和漏电流等电性值，结果见表 10.5-28。

1.2.5　其他方法制取的中、高压钽粉

这里主要介绍电子束熔炼钽锭氢化、氧化钽碳还原钽粉烧结氢化、钽粉机械研磨等方法制取的中、高压钽粉。

此类钽粉纯度高、费氏粒径较大、比表面积相对较小、粒形简单（多角形、近似球型或片状）。在制作电容器阳极时对烧结温度的敏感性不强，比容一般在 1 000 ~ 30 000 μF·V/g 范围，适于制作 35 ~ 63 V 具有高可靠性要求的中、高压固体钽电容器。

中、高压钽粉国标牌号为 FTa 系列，宁夏东方有色金属集团的中、高压钽粉牌号有电子束熔炼氢化制粉得到的 FTD 系列粒状钽粉和机械研磨制得的 FTP 系列片状钽粉。FTP 系列中、高压钽粉是用高纯钽粉经机械研磨改变粒形后经过团化等后续处理制得的片状钽粉，其原生粒子呈树叶状、曲率半径较大、当烧结成烧结体时表面积损失小、耐烧性好、比容－赋能电压特性好、耐电压性好，适合于制作 35 ~ 63 V 规格的固体电解质钽电容器。

1）牌号　国内外中、高压钽粉的主要牌号与生产厂家见表 10.5-29。

2）加工工艺

① FTP 系列钽粉的加工是高纯钽粉片状化、酸洗、团化热处理、降氧。

② FTD 和 FTa 系列钽粉的加工是真空电子束熔炼钽锭氢

表 10.5-28　150 000 μF·V/g 钽粉的湿式电性能①

牌　号	漏电流（DCL） $I/μA·g^{-1}$	漏电流（DCL） $K/nA·μF^{-1}·V^{-1}$	比电容量（CV）$/μF·V·g^{-1}$	损耗（tanδ）/%	收缩率/% 长	收缩率/% 径	收缩率/% 体积	压制密度 $/g·cm^{-3}$
FTW150K	41.3	0.27	150 556	79.4	1.4	2.0	5.28	5.0
S15	41.4	0.28	146 656	77.3	1.5	2.1	5.60	5.0

①　数据为宁夏回族自治区有色冶金产品质量监督检验站检测。

表 10.5-29　国内外中、高压钽粉的主要牌号与生产厂家

品级/μF·V·g⁻¹ (电压/V)	国标	宁夏东方有色金属集团		Cabot 集团 美国 Cabot	Cabot 集团 昭和 Cabot	Starck 集团 美国 NRC
1 000（≤63）	FTa10	FTD10			DCTUL	
2 500（≤63）	FTa25	FTD25			DCTH－S	QR－12
3 000（≤63）	FTa30	FTD30		T5		
3 500（≤50）	FTa35	FTD35				
4 000（≤50）	FTa40	FTD40			TVTH－T	QR－7
5 000（≤40）	FTa50	FTD50	FTP50（≤63）	RS7A		
6 000（≤40）	FTa60	FTD60	FTP60（≤50）	M75	DCUH－3	QR－5
8 000（≤40）			FTP80	YU4	DCUH－6	QR－3
10 000（≤35）			FTP100	C200		
15 000（≤35）			FTP150	C255		
20 000（≤35）			FTP200 FTP230	C275 C295		

化制粉、酸洗、分级、脱氢热团化处理。

③ 碳还原垂熔烧结钽粉的加工是碳还原钽条、垂熔烧结提纯、氢化制粉、酸洗、脱氢热处理。

3）供应状态　－60 目粉末，聚氯乙烯瓶装或真空包装。

4）储存期　24 个月。

5）化学成分　FTa、FTD、FTP 系列钽粉的化学杂质含量标准值见表 10.5-30。

表 10.5-30　FTa、FTD、FTP 系列钽粉的化学杂质含量标准值（质量分数）（≤）　10^{-6}

牌　号	O	C	H	N	Fe＋Ni＋Cr	Si	Ca	K＋Na	Mo	W	Nb	Mn
FTa40－42	1 800	80	—	70	150	50	—	—	20	—	50	5
FTa40－50	2 000	80	—	80	150	50	—	—	20	—	50	5
FTa50－35	1 800	60	—	60	100	30	—	—	20	—	50	5
FTa50－40	1 800	60	—	60	100	30	—	—	20	—	50	5
FTa63－30	1 700	50	—	40	60	30	—	—	20	—	50	5
FTD25	1 500	50	—	40	40	20			20	10	30	5
FTD30	1 700	50	—	40	60	20			20	10	30	5
FTD35	1 800	60	—	60	100	20			20	10	30	5
FTD40	1 800	60	—	60	100	20			20	10	30	5
FTP50	1 800	60	30	60	60	20	5	20	10	10	30	5
FTP80	2 400	60	80	150	60	20	5	20	10	10	30	5
FTP100	2 400	60	80	150	60	20	5	20	10	10	30	5
FTP150	2 200	60	80	200	60	20	5	20	10	10	30	5
FTP200	2 400	60	80	200	60	20	5	20	10	10	30	5

6）物理性能　FTa、FTD、FTP 系列钽粉的物理性能见表 10.5-31。

7）推荐使用的工作电压和比容　FTa、FTD、FTP 系列钽粉推荐使用的工作电压和比容范围见表 10.5-32。

表 10.5-31　FTa、FTD、FTP 系列钽粉的物理性能

牌　号	松装密度/g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性/s·(50 g)⁻¹ ≤	粒度分布/% －60/＋80 目	粒度分布/% －325 目
FTa40－42	2.0～3.5	5.0～8.0			
FTa40－50	2.0～3.5	4.5～7.5			
FTa50－35	3.3～4.3	5.5～9.0			
FTa50－40	2.5～3.5	5.0～9.0			
FTa63－30	3.3～4.3	5.5～9.0			
FTD25	4.5～6.0	7.0～12.0	4	≤5.0	≤50
FTD30	3.3～4.3	5.5～9.0	5	≤5.0	≤50
FTD35	2.0～3.5	5.5～9.0	6	≤5.0	≤50
FTD40	2.0～3.5	5.0～8.5	7	≤5.0	≤50
FTP50	2.0～3.0	5.0～8.0	12	≤1.0	≤50
FTP80	1.5～2.0	3.0～5.0	15	≤1.0	≤60
FTP100	1.5～2.0	3.0～5.0	15	≤1.0	≤60
FTP150	1.4～2.0	2.5～4.5	15	≤1.0	≤60
FTP200	1.5～2.5	2.2～4.2	10	≤5.0	≤45

表 10.5-32　FTa、FTD、FTP 系列钽粉推荐使用的工作电压和比容范围

牌号	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
FTa50－40	6.5～8.5	(1 850～2 000)×(15～30)	≤240	≤50	4 000
FTa63－30	6.5～8.5	(1 900～2 050)×(30～60)	≤270	≤63	3 500
FTD25	6.5～8.5	(1 900～2 050)×(30～60)	≤270	≤63	2 500
FTD30	6.5～8.5	(1 900～2 050)×(30～60)	≤270	≤63	3 000
FTD35	6.5～8.5	(1 900～2 050)×(30～60)	≤270	≤63	3 500
FTD40	6.5～8.5	(1 900～2 050)×(30～60)	≤270	≤63	4 000
FTP50	6.0～7.0	(1 850～2 000)×(15～30)	≤270	≤63	5 500
FTP80	5.0～7.0	(1 650～1 850)×(15～30)	≤240	≤50	10 000
FTP100	5.0～7.0	(1 650～1 850)×(15～30)	≤200	≤40	13 000
FTP150	4.5～6.5	(1 600～1 700)×(15～30)	≤200	≤40	16 500
FTP200	4.5～6.5	(1 600～1 700)×(15～30)	≤150	≤35	21 000

8）特性曲线　以下阳极体烧结的保温时间均为30 min。

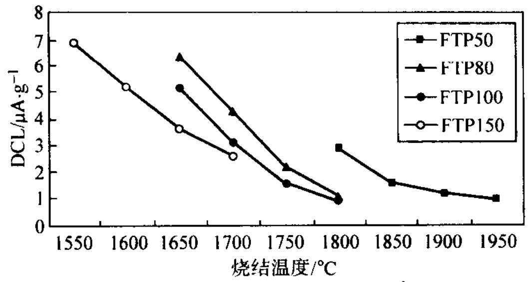
① FTP50、FTP80、FTP100、FTP150 中压钽粉

DCL－烧结温度关系见图 10.5-67。

CV－烧结温度关系见图 10.5-68。

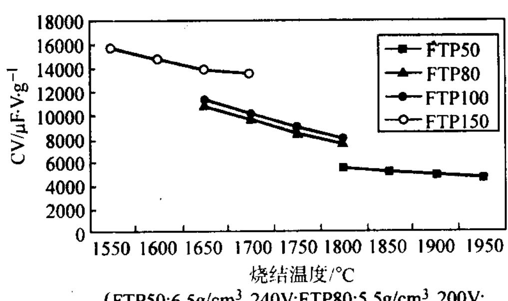
CV－赋能电压的关系见图 10.5-69。

DCL－赋能电压的关系见图 10.5-70。



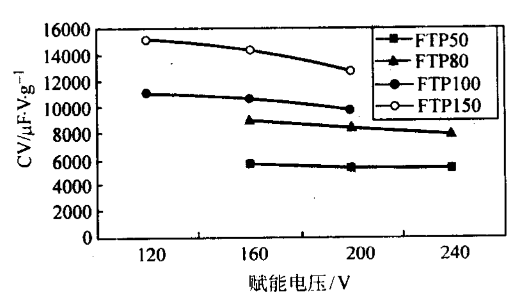
(FTP50:6.5g/cm³,240V;FTP80:5.5g/cm³,200V;
FTP100:5.5g/cm³,200V;FTP150:5.0g/cm³,160V)

图 10.5-67　DCL－烧结温度



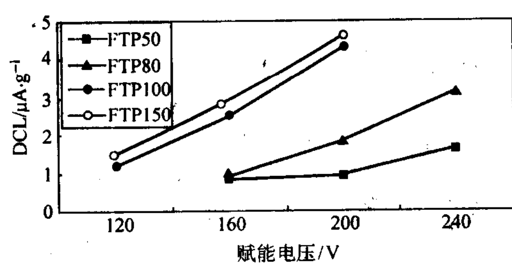
(FTP50:6.5g/cm³,240V;FTP80:5.5g/cm³,200V;
FTP100:5.5g/cm³,200V;FTP150:5.0g/cm³,160V)

图 10.5-68　CV－烧结温度



(FTP50:6.5g/cm³,1850°C;FTP80:5.5g/cm³,1750°C;
FTP100:5.5g/cm³,1700°C;FTP150. 50g/cm³,1650°C)

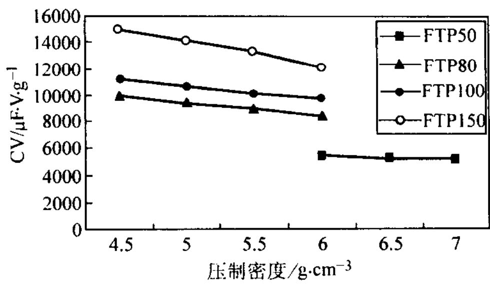
图 10.5-69　CV－赋能电压



(FTP50:6.5g/cm³,1850°C;FTP80:5.5g/cm³,1750°C;
FTP100:5.5g/cm³,1700°C;FTP150:5.0g/cm³,1650°C)

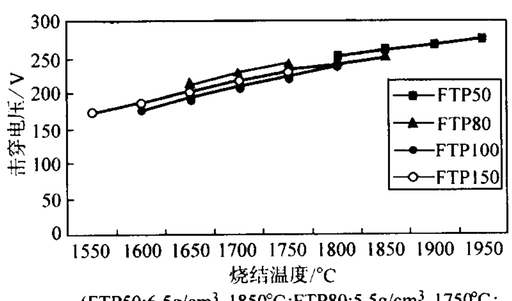
图 10.5-70　DCL－赋能电压

CV－压制密度关系见图 10.5-71。
击穿电压－烧结温度关系见图 10.5-72。
坯块强度－压制密度关系见图 10.5-73。
烧结体体积收缩率－烧结温度关系见图 10.5-74。
② FTD25、FTD28、FTD35 和 FTD40 高压钽粉
CV－烧结温度关系曲线见图 10.5-75。
DCL－烧结温度关系曲线见图 10.5-76。
CV－赋能电压关系曲线见图 10.5-77。



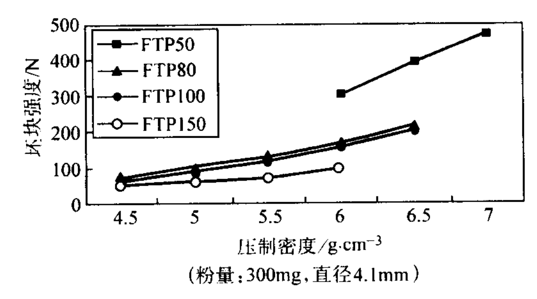
(FTP50:6.5g/cm³,1850°C;FTP80:5.5g/cm³,1750°C;
FTP100:5.5g/cm³,1700°C;FTP150:5.0g/cm³,1650°C)

图 10.5-71　CV－压制密度



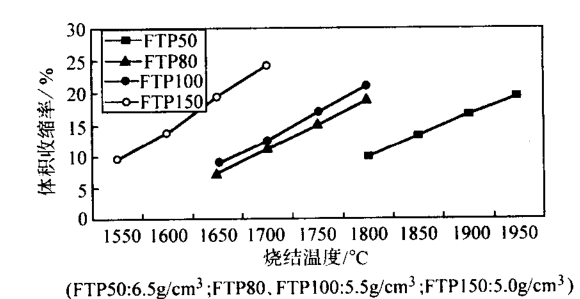
(FTP50:6.5g/cm³,1850°C;FTP80:5.5g/cm³,1750°C;
FTP100:5.5g/cm³,1700°C;FTP150:5.0g/cm³,1650°C)

图 10.5-72　击穿电压－烧结温度



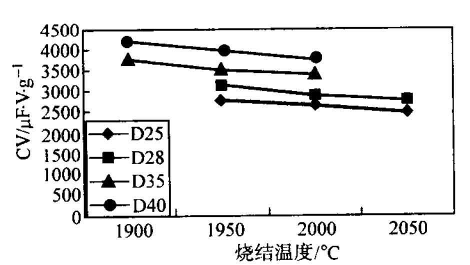
(粉量:300mg,直径4.1mm)

图 10.5-73　坯块强度－压制密度



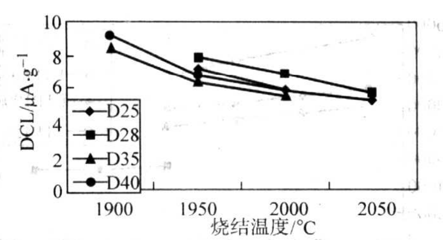
(FTP50:6.5g/cm³;FTP80、FTP100:5.5g/cm³;FTP150:5.0g/cm³)

图 10.5-74　体积收缩率－烧结温度



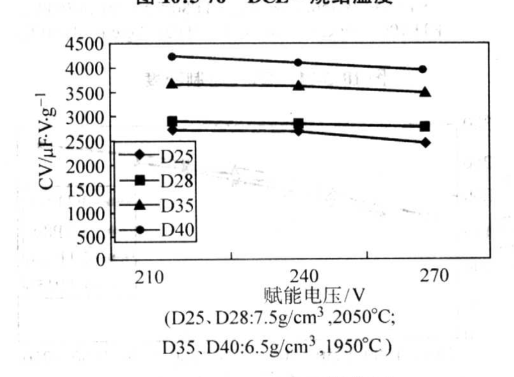
(D25、D28:7.5g/cm³,240V;D35、D40:6.5g/cm³,240V)

图 10.5-75　CV－烧结温度



(D25、D28:7.5g/cm³,240V;D35、D40:6.5g/cm³,240V)

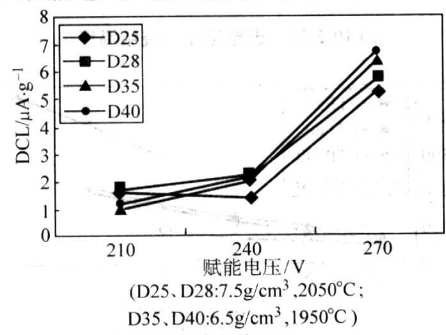
图 10.5-76 DCL-烧结温度



(D25、D28:7.5g/cm³,2050°C;
D35、D40:6.5g/cm³,1950°C)

图 10.5-77 CV-赋能电压

DCL-赋能电压关系曲线见图 10.5-78。

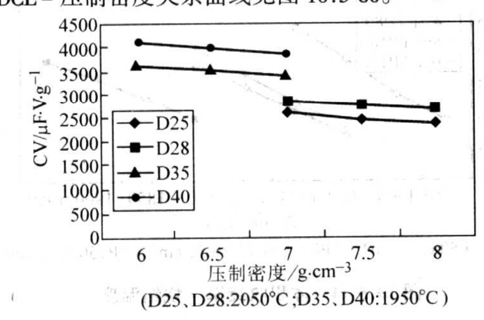


(D25、D28:7.5g/cm³,2050°C;
D35、D40:6.5g/cm³,1950°C)

图 10.5-78 DCL-赋能电压

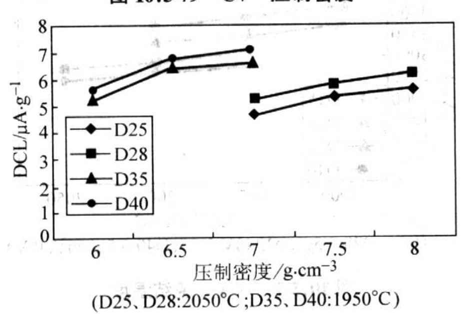
CV-压制密度关系曲线见图 10.5-79。

DCL-压制密度关系曲线见图 10.5-80。



(D25、D28:2050°C;D35、D40:1950°C)

图 10.5-79 CV-压制密度



(D25、D28:2050°C;D35、D40:1950°C)

图 10.5-80 DCL-压制密度

9）形貌图

① FTP80、FTP100、FTP150、FTP200 中压片状钽粉的形貌

FTP80 钽粉的片状化原粉截面（原生粒子的平均扁度为 8.6）的扫描电镜照片见图 10.5-81。

FTP100 钽粉的片状化原粉截面（原生粒子的平均扁度为 9.4）的扫描电镜照片见图 10.5-82。

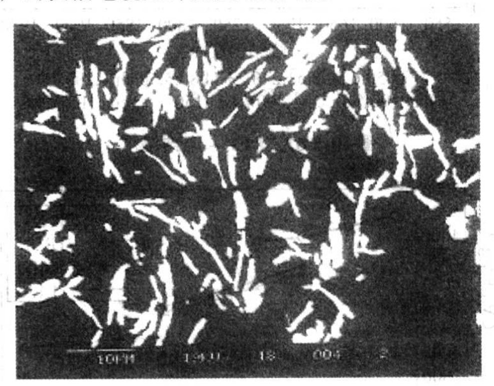


图 10.5-81 FTP80 钽粉的片状化原粉截面的 SEM 照片

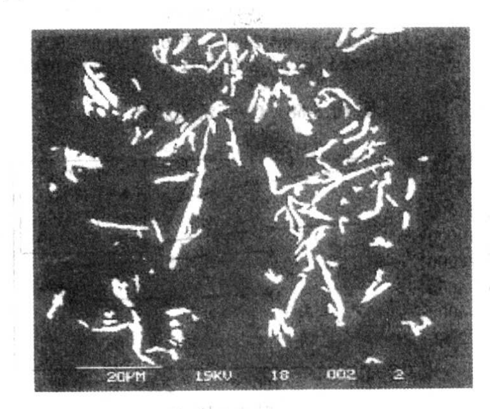


图 10.5-82 FTP100 钽粉的片状化原粉截面的 SEM 照片

FTP200 片状钽粉团化颗粒形貌见图 10.5-83。

FTP150 片状钽粉团化颗粒形貌见图 10.5-84。

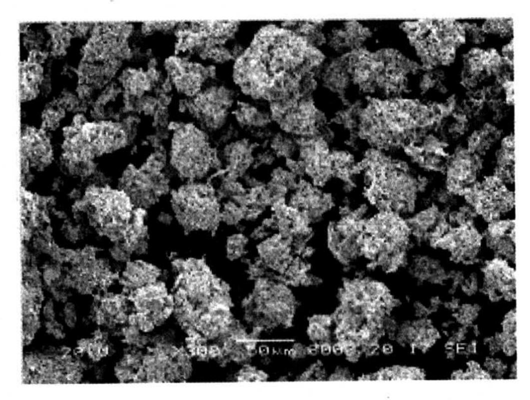


图 10.5-83 FTP200 片状钽粉团化颗粒形貌的 SEM 照片

FTP200 片状钽粉团化颗粒多孔表面的扫描电镜照片见图 10.5-85。

FTP200 组成团化颗粒的像树叶般的一次粒子的扫描电镜照片见图 10.5-86。

② FTD28、FTD30、FTD35、FTD40 高压钽粉的形貌

FTD30 钽粉微观形貌见图 10.5-87。

FTD40 钽粉颗粒微观形貌见图 10.5-88。

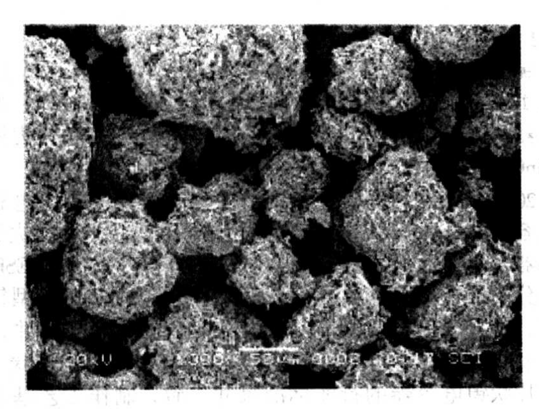


图 10.5-84 FTP150 片状钽粉团化颗粒形貌的 SEM 照片

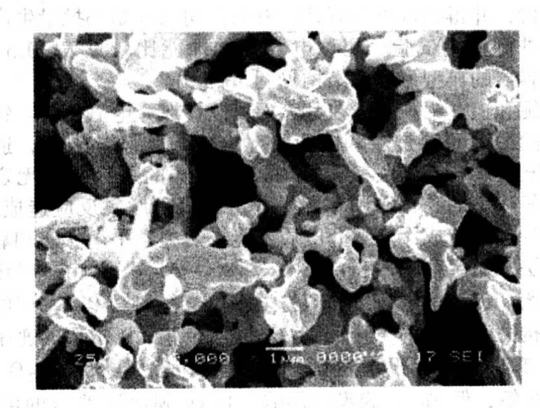


图 10.5-85 FTP200 片状钽粉团化颗粒多孔表面的 SEM 照片

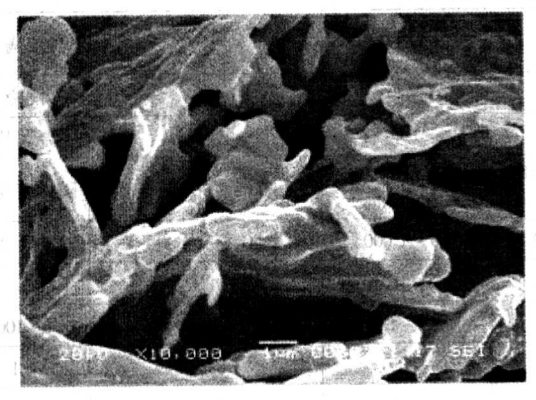


图 10.5-86 FTP200 钽粉原生粒子的 SEM 照片

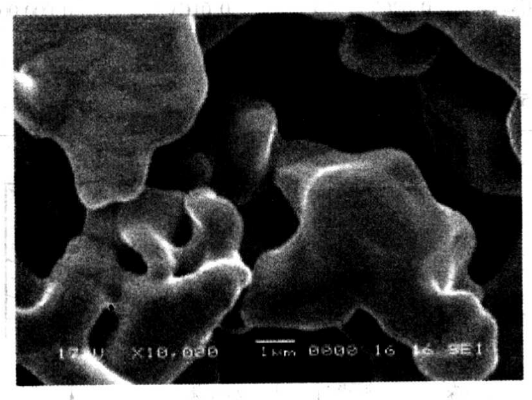


图 10.5-87 FTD30 钽粉微观形貌的 SEM 照片

FTD28 钽粉微观形貌见图 10.5-89。
FTD35 钽粉颗粒微观形貌见图 10.5-90。

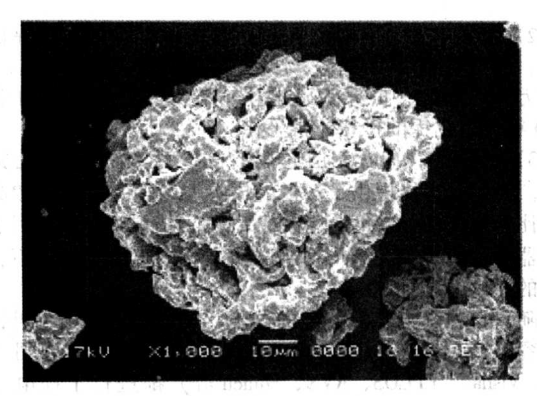


图 10.5-88 FTD40 钽粉颗粒微观形貌的 SEM 照片

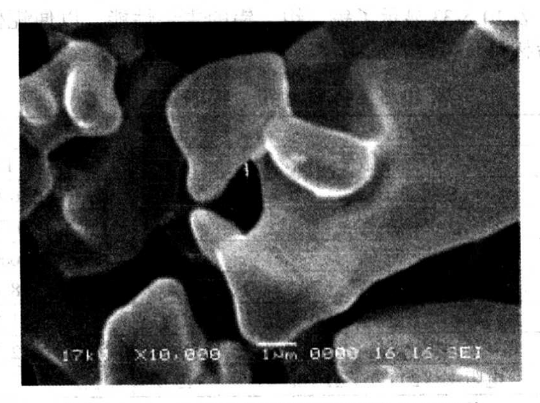


图 10.5-89 FTD28 钽粉微观形貌的 SEM 照片

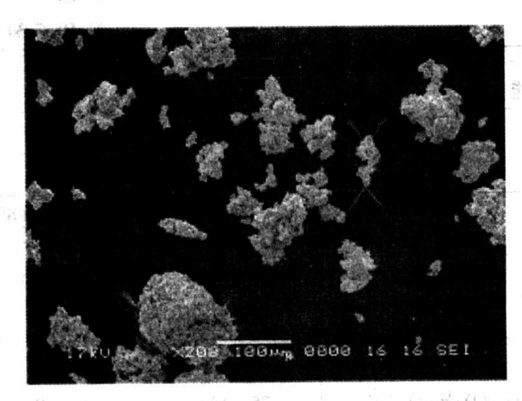


图 10.5-90 FTD35 钽粉颗粒微观形貌的 SEM 照片

2 电容器级铌粉

2.1 铌电解电容器

2.1.1 简介

铌电解电容器的研究始于 20 世纪 60～70 年代，当时电容器级钽粉供应紧缺，人们开始寻找钽的替代物。铌在元素周期表中与钽同处 VB 族过渡元素范围，在晶体结构、物理性能、化学性能方面有很多相似之处，以铌代钽具有可行性。我国在 60 年代末至 70 年代初在冶金部的主持下曾开展了以铌代钽工作，对铌电容器所需铌粉进行了研究，并取得一定进展，但未能推广应用。

2000 年前后，由于 IT 行业的迅猛发展，钽电容器的需求快速增加，又使得钽原料供应紧缺，人们的目光再次投向了铌。分析认为铌有以下的特点。

1）矿石价格低　以氧化物计，一般每磅未加工铌矿石的价格是钽的 1/10。

2）**储量丰富，价格稳定**　据有关资料统计，世界已探明钽、铌矿储量（以氧化物计）分别为30.648万吨、3245.90万吨。因此，世界铌资源供应充足，巴西CBMM公司近20年来氧化铌的价格非常平稳。

3）**密度小，Nb_2O_5 介电常数高**　铌的密度约是钽的50%，为铌电容器提供了较低的成本、较轻的重量和较高的重量比容。Nb_2O_5 的介电常数比 Ta_2O_5 约高50%，有利于铌电容器容量的提高，但同时也导致在相同电压和温度下，氧化膜的厚度约增加50%。

随着材料和电容器技术的进步，人们重新开始了对铌及铌电容器的研究。世界上主要的几家钽电容器公司（如NEC、Vishay、EPCOS、AVX、Hitach等）都进行了铌电容器的研究，而且有些公司报道已经成功开发出铌电容器。

表10.5-33显示了铌、钽、铝的主要性能，以便铌做电容器材料时与钽、铝比较。

表10.5-33　铌、钽、铝的主要性能

元素	钽	铌	铝
原子序数	73	41	13
相对原子质量	180.95	92.91	26.98
晶体结构	BCC	BCC	FCC
熔点/℃	2 996	2 468	660
氧化物介电常数	26	41	8.4
氧化膜厚度/$nm \cdot V^{-1}$	1.6	2.4	1.2
密度/$g \cdot cm^{-3}$	16.68	8.6	2.7
电阻率（20℃）/$\mu\Omega \cdot cm$	12.5	13.2	

2.1.2　应用

铌/NbO电容器的研究方向是片式化、大容量、低ESR。从表10.5-34中我们可以看出，以铌粉为原料的 MnO_2 型铌电容器的应用一般在10V以内的电压下；以NbO粉为原料的 MnO_2 型铌电容器的应用一般在6 V以内的电压下。

2001年世界几大电容器制造商相继提供了固体电解质铌电容器样品，其综合性能与常规钽电容器接近，而优于铝电容器，价格远低于钽电容器。NEC公司开发出低ESR导电高分子聚合物铌电容器；Vishay公司开发出 MnO_2 型铌电容器；AVX公司开发出低ESR MnO_2 型铌电容器，并认为NbO电容器价格更低，更具有竞争力。铌电容器的形状、结构与片状钽电容器的行业标准尺寸一致，制作工艺基本相同。Vishay、NEC、AVX等公司的铌电容器已提供给用户进行评价，并得到认可和好评，有的公司已开始小批量生产供用户进行整机试验。几种电容器的性能比较见表10.5-34；铌电容器的典型形状和结构见图10.5-91。

铌和钽、铝一样，在其表面可以形成介电氧化膜。铌电容器的最大问题是热和电应力对介电氧化膜的破坏，造成DCL增大，电容器失效。铌/NbO电容器的恶化是由无定形介电氧化膜的晶化作用和阳极介电质表面脱氧反应造成的。这两种作用造成无定形介电质不能在热力学平衡状态和氧化膜基层中稳定存在，$Ta-Ta_2O_5$ 和 $Nb-Nb_2O_5$ 不能形成热力学平衡。铌和钽电容器的动力学恶化过程和氧化膜基层的晶体结构完全不同，尤其是 Nb_2O_5 膜向金属铌扩散氧的速率远高于 Ta_2O_5 膜。研究表明，360℃/30 min退火，Nb_2O_5 膜50%溶解，但 Ta_2O_5 膜没有影响。Ta_2O_5 膜达到类似的溶解

表10.5-34　几种电容器性能的比较

性能 \ 电容器	Ta MnO_2	Ta 有机	Nb	NbO	Al	叠层陶瓷
阳极	Ta	Ta	Nb	NbO	Al	陶瓷
阴极	MnO_2	有机	MnO_2	MnO_2	电解液	金属片
可靠性	1%1 000hr@85 100 000hr	1%1 000hr@85 100 000hr	1%1 000hr@85 100 000hr	1%1 000hr@85 100 000hr	8 000 ~ 20 000hr@85	随比容变化
容量范围/μF	0.1 ~ 1 000	10 ~ 1 000	10 ~ 1 000	10 ~ 1 000	0.1 ~ 6 800	0.01 ~ 220
容量偏差/%	10/20	20	20（10）	20（10）	20	20
额定电压/V	2.5 ~ 50	2.5 ~ 16	4 ~ 10	4 ~ 6	4 ~ 400	4 ~ 100
ESR（D壳号）/mΩ	35 ~ 100	25 ~ 50	≈100	≈100	≈1500	≈1
损耗/%	4 ~ 16	4 ~ 16	4 ~ 16	6 ~ 14	10 ~ 40	2 ~ 7
漏电流/μA	0.01CV	0.1CV	0.01 ~ 0.04CV	0.02CV	0.01CV	0.000 001CV
低阻抗电路中降级使用/%	50	20	50	20	0	0
温度范围/℃	-55/+125	-55/105	-55/+125	-55/105+125	-40/+85 -55/+105, 125, 175	-55/+85

电容器构造
•铌丝做引线
•铌粉烧结块做阳极
•Nb_2O_5作电介质层
•MnO_2 作阴极
环氧包装模式
阳极端子
阴极端子

图10.5-91　铌电容器的典型形状和结构

率，温度必须高于480℃。NbO电容器与此有相同的结果。另外，在铌电容器阳极介电氧化膜中存在低氧相，如 Nb/Nb_2O_5 界面中的NbO和 NbO_2，以及 Nb/MnO_2 界面中的 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4，MnO等。铌阳极氧化膜的组成结构见图10.5-92。

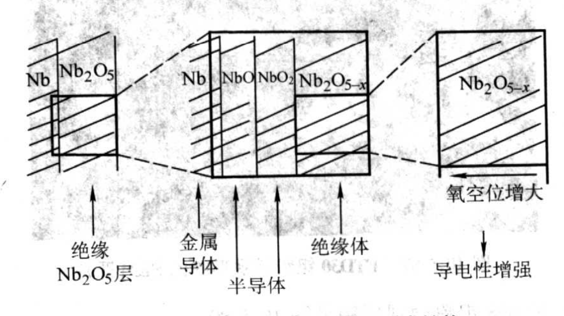


图10.5-92　铌阳极氧化膜的组成结构

低价铌氧化物NbO和 NbO_2 是导体和半导体，它们部分

存在于五氧化二铌氧化膜系统中，造成潜在的漏电流途径。通过改善原料铌粉和使用特殊的铌电容器生产工艺，介电氧化膜的恶化得到抑制，介电质－阳极界面得到稳定，并且制造出具有稳定电性能的铌电容器。

图 10.5-93 对铌，钽，铝，陶瓷电容器的电温度－容量特性进行了对比。从图中可以看到，由于铌与钽的化学相似性，铌电容器显示了与钽电容器相似的容量－温度特性。与钽类似，在 －55℃ 到 125℃ 之间，铌电容器的容量变化是 ±20%，而陶瓷电容器失去 80%的标称容量。

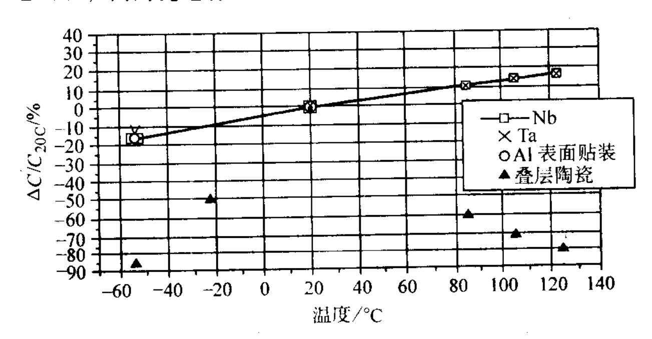


图 10.5-93　各种电容器的温度－电容量变化关系

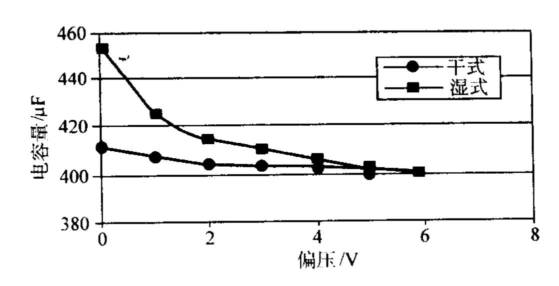


图 10.5-94a　偏压－电容量关系

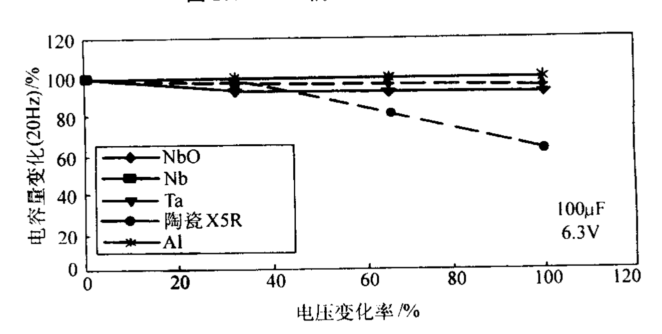


图 10.5-94b　偏压－电容量变化率关系

图 10.5-94 展示了各种电容器的电容量随偏压的变化。从图 10.5-94a，图 10.5-94b 可以看出偏压增大电容量下降；偏压对湿式铌电容器的影响很大，对固体铌电容器的影响相对较小；进一步研究表明，偏压对大壳号铌电容器的影响较大，对小壳号铌电容器，电容量随偏压的变化与钽电容器类似。

随着电子电路的发展，微处理器和数字电路的应用要求更高的频率（100 kHz ~ 10 MHz)，并且具有低 ESR。据报道国外已开发出用于高频的铌电解电容器，其工作频率达到800 kHz。图 10.5-95 和图 10.5-96 比较了用铌氧化物、铌、钽、陶瓷和铝生产的 100 μF/6.3 V 电容器的 ESR 和电容量随频率的变化。

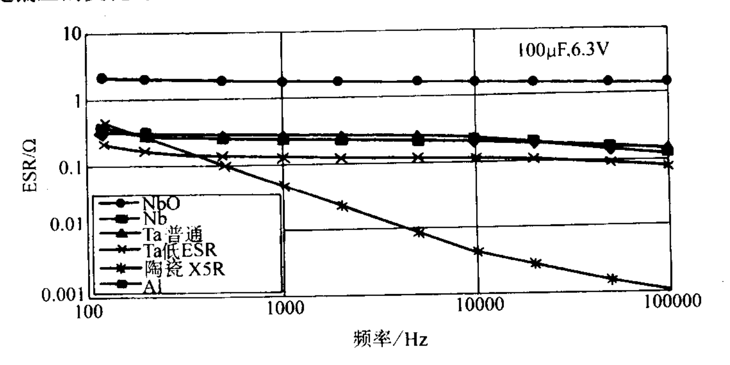


图 10.5-95　频率－ESR 关系

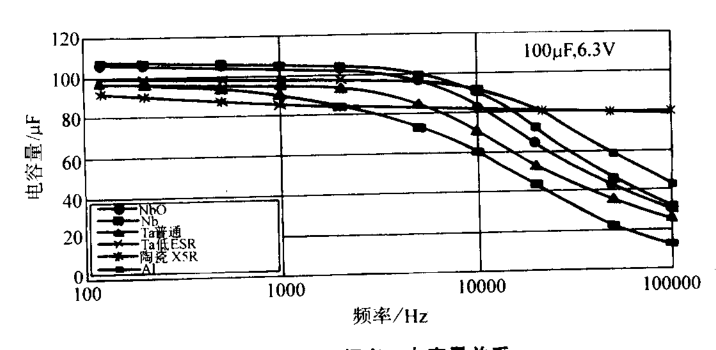


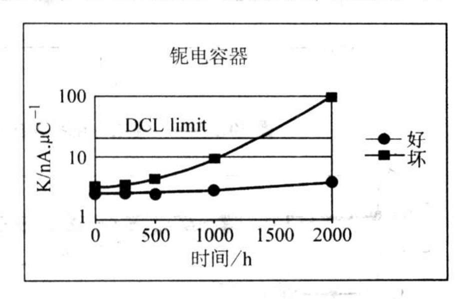
图 10.5-96　频率－电容量关系

从图 10.5-96 中可以看出，铌和铌氧化物电容器的电容量—频率变化趋势曲线与钽电容器没有太大差别，而优于铝电容器；陶瓷电容器的电容量稳定性最好。图 10.5-95 展示电容器的等效串联电阻与频率的关系曲线，从该图中可以看出，铌和铌氧化物电容器的等效串联电阻与频率的关系曲线几乎与标准钽电容器一致，而优于铝电容器。通过进一步优化氧化膜，铌电容器的等效串联电阻将达到钽电容器的性能。

相对于钽电容器，铌电容器的一个重要特征是，在寿命测试时着火失效情况低。铌电容器中典型的失效情况是高漏电流。通常失效铌电容器不被击穿，它们的容量与完好电容器相当。相反，钽电容器典型的失效情况是击穿和短路，在低阻抗电路中，尤其是在大壳号电容器中，这种失效会造成电容器着火和燃烧。

铌电容器与钽电容器失效情况的不同与它们在寿命测试

时的不同行为特征有关，见图10.5-97。从图可以看出，在失效铌电容器中，漏电流逐渐增大，而在失效钽电容器中，漏电流在一定时间保持稳定，然后急剧增大。显然，在铌电容器中漏电流的逐渐增加有助于修复电介质中的缺陷，使积聚能量逐渐散失到基片，在电介质被击穿前熔断电阻丝。在低阻抗电路中，钽电容器中漏电流的急剧增加，使得钽电容器难以实现铌电容器的这种作用。电介质击穿发生时，伴随着积聚能量的突然散失，局部温度急剧增加。在大壳号钽电容器中，积聚的能量高，散失的能量低，温度快速达到临界点，使钽电容器着火。图10.5-98和图10.5-99展示了Nb，



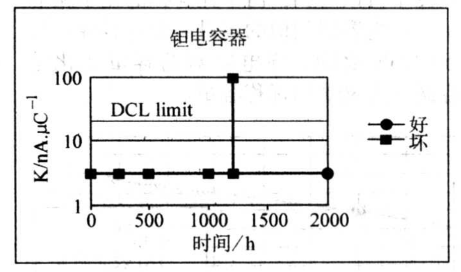


图10.5-97　铌、钽电容器寿命测试－漏电流变化

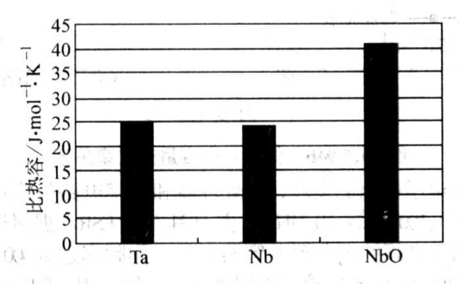


图10.5-98　Nb、NbO、Ta的比热容

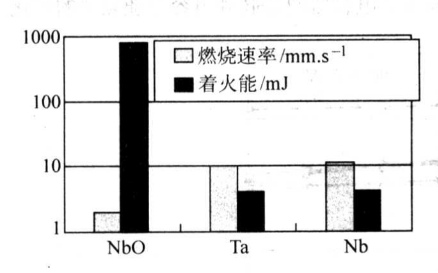


图10.5-99　Nb、NbO、Ta的着火能

NbO，Ta粉末的比热容和着火能。

在失效铌电容器中，漏电流的逐渐增加，伴随着活化能的降低，这种结果与铌电容器低的着火失效情况相一致。电介质中缺陷点的漏电流较高，造成局部温度增高；温度增高，漏电流变得更大，造成温度进一步增高，漏电流更是加速增大，最终导致在一定的直流电压下电介质击穿。

2.1.3　发展趋势

高质量、高比容的铌/NbO粉的快速发展，使得用高比容铌/NbO粉替代钽和铝作为电容器的阳极材料制造高比容铌电容器成为可能。铌电容器已经进入高比容电容器市场，它们具有与普通片式钽电容器类似的容量/电压范围，并且表现出与标准钽电容器类似的等效串联电阻特性。铌电容器价格低、性能稳定，可以替代部分低压钽、陶瓷、铝电容器。铌电容器不容易发生着火失效，为电路的安全提供了保障。铌电容器较高的漏电流，对于大部分的应用并不是问题，因为铌电容器的最大电流残留量远低于50 μA。例如，在个人电脑（PC）中的应用，相对于微处理器的全部功率消耗，这一数值很小，没有太大影响。

寿命测试证实铌电容器的电容量是稳定的，漏电流随时间持续增加，但增长速率减弱并出现饱和状态，这是铌阳极氧化膜不稳定造成的。铌电容器的改进目标是避免低价氧化物的形成和稳定介电氧化膜。

随着电子电路和电子工业的发展，铌电容器必将作为一种新型电容器推向市场，开辟它的应用领域。铌电容器的市场定位见图10.5-100。国外某公司制定的铌电容器发展方向见表10.5-35。

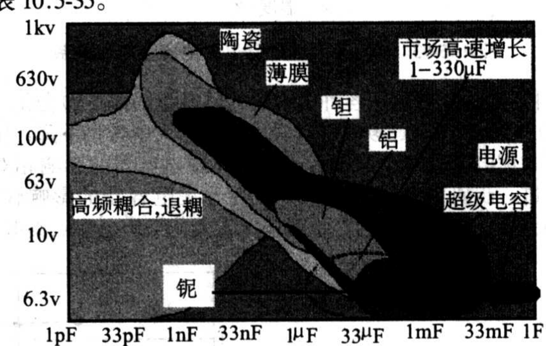


图10.5-100　电容器的市场定位

表10.5-35　国外某公司铌电容器发展方向

容量/μF	额定电压②/V			
	2.5	4	6.3	10
4.7				
6.8				A
10		P	A①	B
15	P	A①	B①	B
22	A	B①	B①	C
33	B	B①	C①	C
47	B	B/C①	C①	C
68	C	C①	C①	D
100	C	C①	C/D①/Y	D
150	C	C①/Y	D①	E
220	C	D①	D/E①	E
330	D	D①	E①	V
470	D	E①	V	Z
680	E	V	Z	
1 000	V	Z		
150	Z			

①　已经形成的产品，没有标注的为研发中的产品。

②　额定电压下工作温度最高可到85℃，0.66倍额定电压时可到105℃，0.5倍额定电压时可到125℃。

2.2　电容器级铌粉

2.2.1　制取方法

早期电容器级铌粉的制取方法主要有铌锭的氢化－制粉－脱氢（HDH）和氧化铌的碳还原等方法，我国在 20 世纪 70 年代还进行过氟铌酸钾钠还原生产铌粉的研究。这几种方法制得的铌粉比表面积小，杂质含量高，很难适应高比容电容器制作的需要。近年来，有一定工业化前景的电容器级铌粉的制取方法有以下几种。

1）日本昭和 Cabot 的等离子还原法　利用氢等离子还原铌的卤化物或氧化物，采用化学气相沉积（CVD）工艺，可制取 50～100 nm 的铌粉末。

2）德国 Starck 公司主要采取氧化铌金属热还原法制取电容器级铌粉，见图 10.5-101。

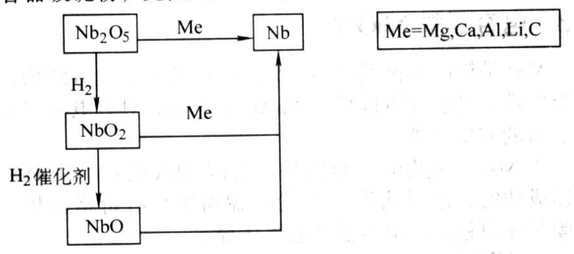


图 10.5-101　氧化铌金属热还原制取电容器级铌粉的方法

3）美国 Cabot 公司利用氮化铌粉末做铌电容器原料的方法和在有水溶液（乙二醇和氟盐水溶液）存在情况下，湿法热球磨铌碎片制备电容器级铌粉的方法。

4）宁夏东方有色金属集团的新型铌粉还原工艺

① 采用 Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Ce 的卤化物，碱金属还原 K_2NbF_7 制取铌粉。

② 采用 Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Ce 的卤化物，碱金属还原氧化铌制取铌粉。

这两种工艺所制备的铌粉的比表面积大、纯度高、流动性好，特别适合用于制作电容器阳极，同时降低了对设备的要求。

2.2.2　性能

金属热还原法制取铌粉是目前国内外的主流。对铌粉和铌电容器来说，目前都属于研发阶段，能够提供的资料非常少。国内仅宁夏东方有色金属集团进行了研究，所以在这里仅以该集团研究与生产的 FNG 系列铌粉对其性能进行说明。

1）化学性能　电容器级铌粉中影响电容器电气性能的杂质元素近 20 余种，铌粉的纯度对铌电容器性能的影响与钽粉中杂质对钽电容器的影响非常相似，这里就不再过多说明。有一点要说明的是：铌电容器在使用中可能因杂质问题产生短路、失效时，在线路中不像钽电容器易起火燃烧，从而能够降低对电器设施造成的致命性损害。

宁夏东方有色金属集团用金属热还原法制取的电容器级铌粉的化学杂质含量见表 10.5-36。该法生产的铌粉比碳还原法制取的铌粉杂质含量低，适用于制作铌电解电容器。表中所列举的电容器级铌粉的标准值是指供需双方可接受的技术指标，典型值是指通常销售的电容器级铌粉有代表性批次的实际值。

表 10.5-36　FNG80K、FNG100K、FNG120K 铌粉的化学杂质含量（质量分数）（≤）10^{-6}

牌号	特性值	O	C	Fe① + Ni① + Cr①	Si	Ca	K② + Na②	Mo①	Mg
FNG80K	标准值	10 000	40	120	< 30	20	20	75	350
	典型值	9 000	35	100	< 30	20	20	30	200
FNG100K	标准值	12 000	40	120	< 30	20	20	75	350
	典型值	11 000	35	100	< 30	20	20	30	200
FNG120K	标准值	17 000	40	120	< 30	20	20	75	350
	典型值	15 000	35	100	< 30	20	20	30	200

① Fe、Ni、Cr、Mo 分析灵敏度为 30×10^{-6}。

② K、Na 分析灵敏度为 10×10^{-6}。

2）物理性能　衡量电容器级铌粉的物理性能与钽粉的指标相同，主要有松装密度、筛分析、粒形、粒度分布、流动性、坯块强度、BET 比表面积、团化颗粒强度、孔隙度、粉末烧结体的孔径分布和烧结块强度等。一般每批铌粉要提供松装密度、费氏平均粒径、筛分析、流动性等参数的数据，其他物性参数在研究铌粉新品时同样也有很重要的意义。由于检测条件和应用范围不同，不能提出铌粉物性的确定值，只能由电容器厂家在使用中与铌粉生产厂家协商确定合理的物性值范围。铌粉物理性能数据见表 10.5-37。

表 10.5-37　不同牌号铌粉的物理性能

牌号	松装密度 /$g\cdot cm^{-3}$	费氏平均粒径/μm	流动性 /$s\cdot(50\ g)^{-1}$	粒度分布/%	
				－60/＋80 目	－325 目
FNG80K	0.9～1.5	5.0～9.0	≤60	≤20	≤20
FNG100K	0.9～1.3	5.0～8.0	≤60	≤20	≤20
FNG120K	0.9～1.3	5.0～8.0	≤60	≤20	≤20

金属热还原铌粉是多孔结构的，还原原粉的松装密度为 0.28～1.0 g/cm^3，是真密度的 1/30～1/8，孔隙所占的空间大于铌粒子所占的空间。还原铌粉颗粒的扫描电镜照片见图 10.5-102，铌粉产品团化颗粒的扫描电镜照片见图 10.5-103，团化铌粉颗粒局部放大的扫描电镜照片见图 10.5-104。这些照片显示了还原初始粉末和经一系列后处理铌粉的形貌特征。

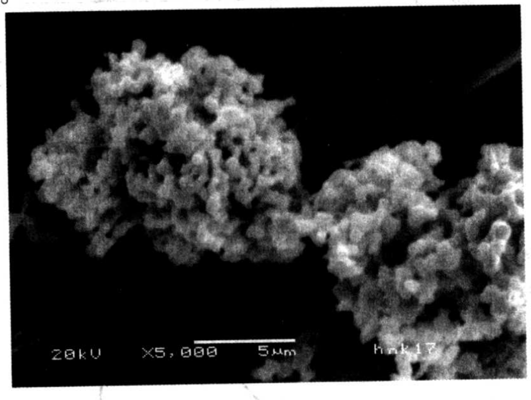


图 10.5-102　铌粉还原颗粒的 SEM 照片

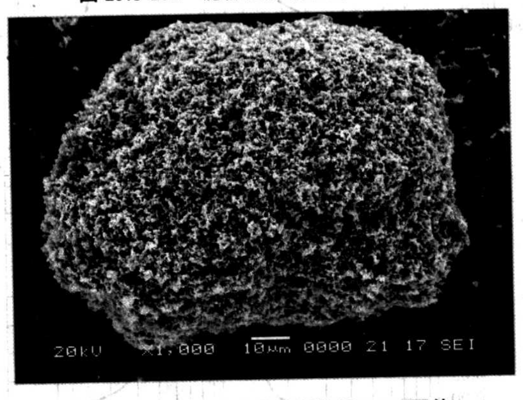


图 10.5-103　铌粉团化颗粒的 SEM 照片

由此可见，在铌粉生产的工序过程中，经严格控制工艺技术条件可以制取具有流动性好、团化效果好、颗粒纯度高、孔隙度大、粒度分布均匀、比表面积大、－325 目细粉

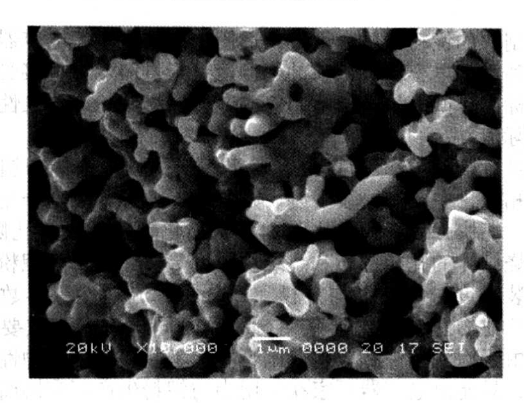


图 10.5-104　铌粉颗粒局部的 SEM 照片

比例少等一系列优异物理和化学性能的铌粉产品。具有这样物性特征的铌粉从理论上说均能很好的满足制造高性能新型铌电容器的基本要求。FNG80K 铌粉孔径分布见图 10.5-105，FNG80K 铌粉粒度分布见图 10.5-106，FNG80K 铌粉烧结阳极块孔径分布见图 10.5-107。

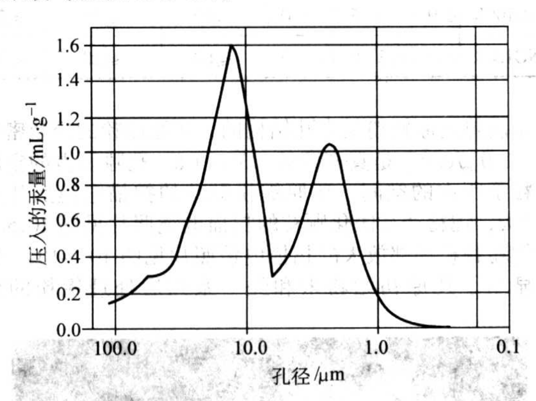


图 10.5-105　FNG80K 铌粉的孔径分布

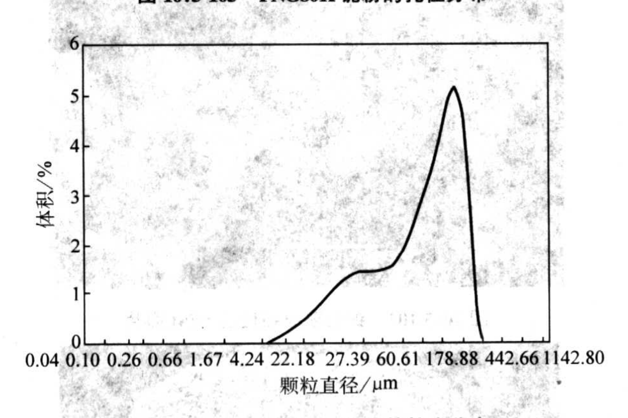


图 10.5-106　FNG80K 铌粉的粒度分布

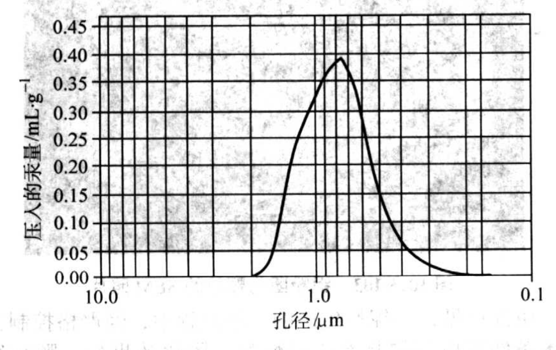


图 10.5-107　FNG80K 铌粉烧结阳极块的孔径分布

3）电气性能　由于各电容器厂对铌粉的检测条件不同，对铌粉的适用范围也不同，所以对电性能没有一个统一的标准，一般是由电容器和铌粉生产厂家共同协商确定。国外某电容器厂要求的电容器级铌粉的典型电气性能指标见表 10.5-38。

表 10.5-38　国外电容器级铌粉的典型电气性能指标

牌号	压制密度/$g\cdot cm^{-3}$	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	比容范围/$\mu F\cdot V\cdot g^{-1}$
FNG80K	3.0	1 150×10	30	80 000
FNG100K	3.0	1 150×10	30	100 000
FNG120K	3.0	1 150×10	30	120 000

2.3　电容器级 NbO 粉

NbO 是铌的低价氧化物，为八面体的面心立方结构，具有导电性，其表面可以形成 Nb_2O_5 介电膜，具有电容器制作所必需的基本条件。

用 NbO 粉做电解电容器是由英国 AVX 公司首先研究并制作成功的，他们认为 NbO 粉比铌粉更具有价格优势，氧化膜基体更稳定，电容器性能更优异。

2.3.1　制取方法

资料显示，在 1 300～1 700℃ 用 H_2 还原 Nb_2O_5 或在 700℃和氩气保护气氛下，用 Nb 还原 NbO_2 均可得到 NbO。但用这些方法得到的 NbO 粉末很难用于制作铌电容器，必须使用其他的方法。现在 NbO 的生产方法主要有美国 Cabot 公司利用铌粉/片/粒等作为还原剂，在还原性气氛（主要是氢气）和一定温度下，经过足够的时间后，将 Nb_2O_5 还原得到 NbO 的方法。

2.3.2　性能

1）化学性能　电容器级 NbO 粉中影响电容器电气性能的杂质元素有 20 余种。其对电容器性能的影响与铌粉中杂质对铌电容器的影响（除氧以外）相同。特别需要提示的是：NbO 是铌的低价氧化物，要求其中的氧在 14.7%～15.1%之间，由于工艺的原因，NbO 粉一般是几种铌的低价氧化物的混合物，但以 NbO 为主体，所以其中的氧必须在上述的范围。电容器级 NbO 粉化学杂质含量典型值和标准值见表 10.5-39。标准值是指供需双方可接受的技术指标，典型值是指通常销售的电容器级 NbO 粉有代表性批次的实际值。

表 10.5-39　电容器级 NbO 粉的化学杂质含量（质量分数）　10^{-6}

牌号	特性值	O	C	Fe①+Ni①+Cr①	Si①	Ca③	K②+Na②	Mo	Mg
NbO80K	标准值	14.7%～15.1%	40	120	<30	20	20	75	350
	典型值	15%	35	100	<30	20	20	30	200
NbO100K	标准值	14.7%～15.1%	40	120	<30	20	20	75	350
	典型值	15%	35	100	<30	20	20	30	200

① Fe、Ni、Cr、Si 等的分析灵敏度为 $<30\times10^{-6}$。
② K、Na 的分析灵敏度为 10×10^{-6}。
③ Ca 的分析灵敏度为 20×10^{-6}。

2）物理性能　衡量电容器级 NbO 粉物理性能的主要指标与电容器级铌粉相同。一般每批 NbO 粉也要提供松装密度、Fisher 平均粒径、筛分析、流动性等参数的数据。具体的数值也只能由电容器厂家在使用中与 NbO 粉生产厂家协

商确定合理的范围值。电容器级 NbO 粉末的典型物理性能见表 10.5-40、微观形貌见图 10.5-108、颗粒的局部扫描电镜照片见图 10.5-109、孔径分布见图 10.5-110、粒度分布见图 10.5-111、烧结阳极块的孔径分布见图 10.5-112。

表 10.5-40　电容器级 NbO 粉末的典型物理性能

牌号	松装密度 /g·cm⁻³	费氏平均粒径/μm	流动性 /s·(50 g)⁻¹	粒度分布/%	
				-60/+80 目	-325 目
NbO 80K	0.95～1.3	5.0～8.0	≤60	≤20	≤10
NbO 100K	0.95～1.3	5.0～8.0	≤60	≤20	≤10

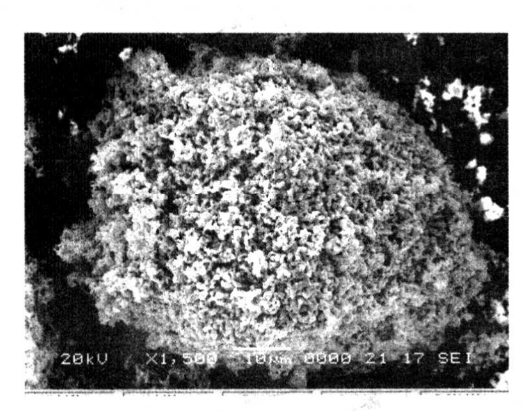


图 10.5-108　NbO 团化颗粒微观形貌的 SEM 照片

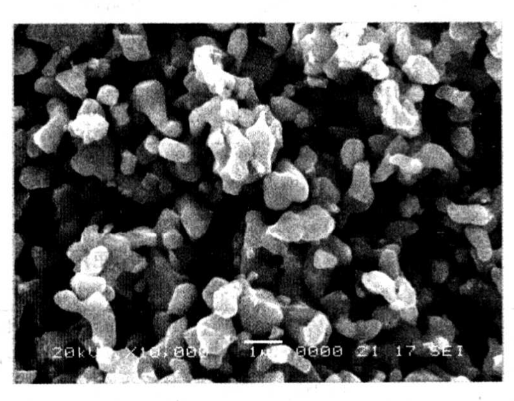


图 10.5-109　团化颗粒局部的 SEM 照片

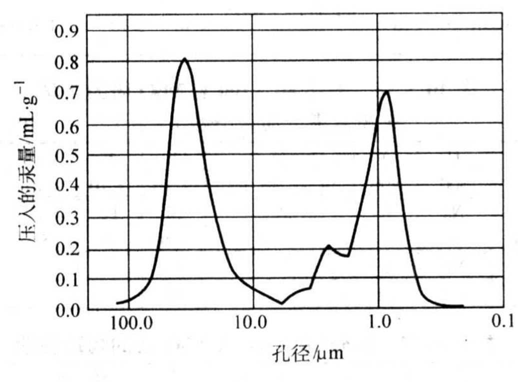


图 10.5-110　NbO 粉末孔径分布

3）电气性能　由于各电容器厂对 NbO 粉的适用范围和检测条件不同，所以对 NbO 粉的电性能没有一个统一的标准，一般是电容器生产厂家和 NbO 粉生产厂家共同协商确定。国外用户对电容器级 NbO 粉电气性能的要求见表 10.5-41。

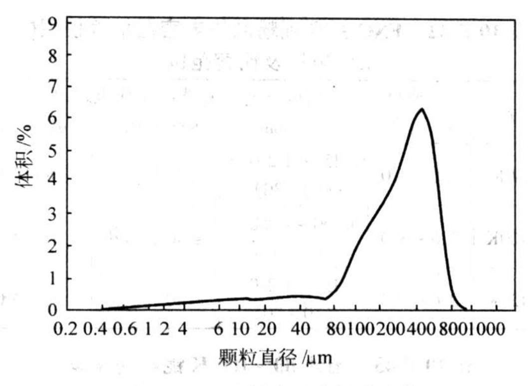


图 10.5-111　NbO 粉末粒度分布

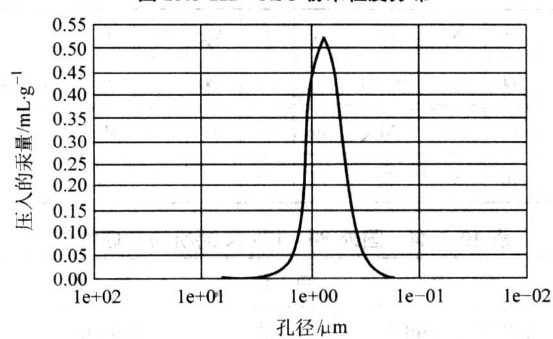


图 10.5-112　NbO 烧结块孔径分布

表 10.5-41　国外用户对电容器级 NbO 粉电气性能的要求

牌号	压制密度 /g·cm⁻³	烧结温度×时间 /℃·min	赋能电压 /V	比容 /μF·V·g⁻¹
NbO 80K	2.8	1 380×10	40	80 000
NbO 100K	2.8	1 480×10	40	100 000

2.4　应用选择

目前制作铌电容器的粉末主要有铌粉和 NbO 粉两种。

由于冶炼技术的发展，铌和 NbO 粉末的纯度已经达到了电容器制作的基本要求，电解电容器制作技术的发展也为铌电容器的制作打下了基础。20 世纪 90 年代以来电子技术和 IT 产业的飞速发展，要求电解电容器片式化、小型化、高容量化、低 ESR 化，金属热还原法制取低压高比容铌粉 NbO粉的研究适应了这一新的要求。

铌电容器用铌粉、NbO 粉国内外尚无统一的产品标准。目前一般是由供需双方共同签订协议而履行一种供货标准。

2.4.1　铌粉

铌粉生产厂家国外主要有 Cabot、Starck、CBMM 等，国内生产仅有宁夏东方有色金属集团一家，能批量提供比容为 80～120 K 的铌粉。

铌粉推荐使用的电容器工作电压及比容范围见表 10.5-42。国外 80～100 K 铌粉的化学杂质含量和物理性能分别见表 10.5-43，表 10.5-44，供参考使用。

电容器级铌粉的纯度对电容器阳极氧化膜的质量和电容器成品的漏电性能有重要影响。铌粉的松装密度、费氏平均粒径、粒度分布、粒形特点是其重要的物理性能，电容器阳极的制造应根据电容器的设计规格选择具有合适的松装密度、弗氏平均粒径、粒度分布的铌粉为原料，通过严格控制压制密度、烧结条件、氧化膜形成工艺，从而制得收缩率适宜、孔隙度高、孔径分布合适、并具有足够容量的电容器阳

表 10.5-42 FNG 系列铌粉制作电容器推荐使用的工作电压及比容范围

牌号	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
FNG80K	2.6~3.0	(1 150~1 250)×(10~30)	≤40	≤10	85 000
FNG100K	2.6~3.0	(1 150~1 250)×(10~30)	≤40	≤10	110 000
FNG120K	2.6~3.0	(1 150~1 250)×(10~30)	≤40	≤10	130 000

表 10.5-43 国外 80~100 K 铌粉的化学杂质含量（质量分数）（≤） 10^{-6}

C	H	N	O	B	P	Mg	Na	K	Al	Si
50	300	400	10 000	5	10	300	5	5	10	10
Ca	Fe	Cr	Ni	Mo	Ta	Ti	Cu	Mn	F	
10	10	5	5	75	50	5	10	10	5	

表 10.5-44 国外 80~100 K 铌粉的物理性能

性 能	单 位	数 值
松装密度（SBD）	g·cm³	1.0±0.2
费氏粒径（FSSS）	μm	6.5±1.0
比表面积（BET）	m²·g⁻¹	0.9±0.3
流动性（FLOW）	s·(25 g)⁻¹	18±5
筛分析	%	≤10（-60/+80 目）
	%	≤10（-325 目）

极，这是生产具有良好性能电容器产品的重要前提条件。

铌粉烧结体，形成的阳极的比容（CV），直流漏电流（DCL）随着烧结温度的提高而降低；烧结体的体积收缩率（SHV）和击穿电压随着烧结温度的提高而增加；赋能电压提高—— CV 降低—— DCL 增高；压制密度增加，在阳极块直径不变的情况下，坯块高度降低，CV 降低，DCL 也可能有增大趋势。由于铌氧化膜的固有特性，一般铌粉只适宜用于 10 V 以下的电容器生产。铌粉对烧结温度比较敏感，可以依据此特点确定应用铌粉制作电容器阳极的工艺条件。FNG100K 高比容铌粉的烧结温度、赋能电压、压制密度、赋能温度的特性曲线见图 10.5-113~图 10.5-116，供应用选择参考。

2.4.2 NbO 粉

NbO 粉推荐使用的电容器工作电压及比容范围见表 10.5-45。国外 80~100 K NbO 粉的化学杂质含量和物理性能分别见表 10.5-46，表 10.5-47，供参考使用。

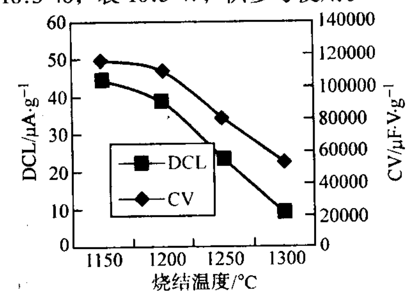


图 10.5-113 烧结温度 - CV，DCL

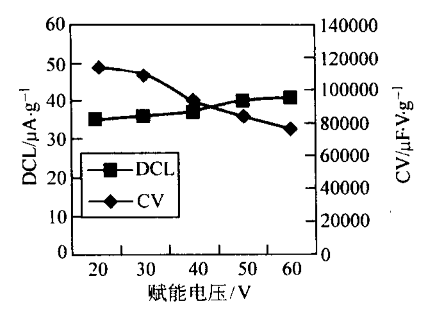


图 10.5-114 赋能电压 - CV，DCL

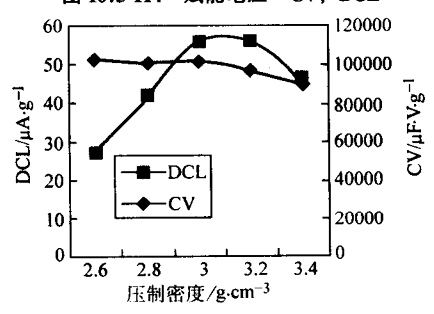


图 10.5-115 压制密度 - CV，DCL

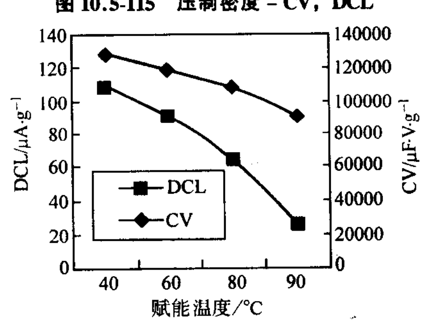


图 10.5-116 赋能温度 - CV，DCL

表 10.5-45 NbO 粉制作电容器推荐使用的工作电压和比容范围

牌号	压制密度/g·cm⁻³	烧结温度×时间/℃·min	赋能电压/V	工作电压/V	最高使用比容/μF·V·g⁻¹
NbO 80K	2.8	(1 380~1 480)×10	≤40	≤10	85 000
NbO 100K	2.8	(1 380~1 480)×10	≤40	≤10	110 000

表 10.5-46 国外 80~100 K NbO 粉的化学杂质含量（质量分数）（≤） 10^{-6}

C	H	N	O	B	P	Ca	Ti
40	300	400	14.7~15.1%	<10	<10	<10	<10
Mg	Na	K	Al	Si	Fe	Cr	Ni
350	3	1	<10	<10	15	5	5
Cu	Mn	F	Mo	Ta			
<10	<10	<10	75	75			

表 10.5-47 国外 80~100 K NbO 粉的物理性能

性 能	单 位	数 值
松装密度（SBD）	g·cm⁻³	0.95~1.15
费氏粒径（FSSS）	μm	5.5~7.5
比表面积（BET）	m²·g⁻¹	1.25
流动性（FLOW）	s·(25 g)⁻¹	60
粒度分布	%	10（<38 μm）
	%	100（<300 μm）

NbO 粉末的应用选择原则与电容器级铌粉基本一致。需要特别提出的是：NbO 是一种氧化物陶瓷，其耐烧结性比较好，可以依据此特点确定制取电容器阳极的工艺条件；一般用于 6.3 V 及其以下的产品生产。

NbO 粉末的烧结温度、赋能电压、压制密度、赋能电流密度特性曲线见图 10.5-117～图 10.5-120，供应用选择。

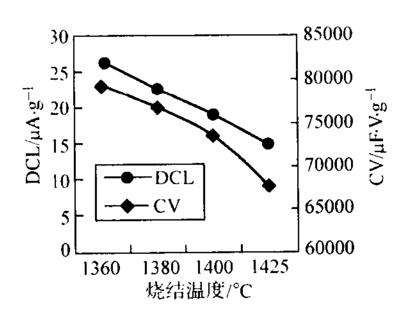


图 10.5-117　烧结温度 - DCL、CV

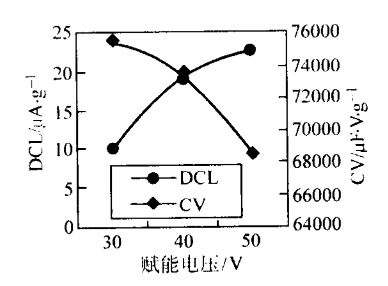


图 10.5-118　赋能电压 - DCL、CV

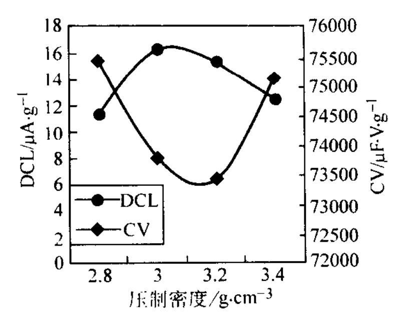


图 10.5-119　压制密度 - DCL、CV

图 10.5-120　赋能电流密度 - DCL、CV

3　电容器级钽丝、铌丝（铌合金丝）

3.1　电容器级钽丝

电容器级钽丝主要用作钽电容器阳极引线。

3.1.1　牌号、特点与应用

常用电容器级钽丝的牌号、特点与应用见表 10.5-48。

表 10.5-48　常用电容器级钽丝的牌号、特点与应用

类别	牌号			国家标准	特点与应用
	国标牌号	品种	国外近似牌号		
纯金属钽丝	Ta1	Ta1	DR-9（美国） DR-12（美国） EPX（德国）	GB/T 3463—1995 钽丝	不含掺杂元素的纯金属钽丝化学纯度高、晶粒粗、抗氧脆性略差，适合与含氧、氮量较低的钽粉配合使用，且阳极块烧结温度在 1 700℃以下为宜
含掺杂元素钽丝	Ta2	Ta2-1① Ta2-2②	TPX（德国） GPX（德国）	GB/T 3463—1995 钽丝	为了提高钽丝的抗氧脆性，在钽丝加工过程中，专门添加了抑制晶粒长大的添加剂和还原剂。此种钽丝晶粒细、抗氧脆性好，即使在较高温度下烧结（1 700℃以上）也不易变形，适合与含氧、氮量较高的钽粉配合制作钽电容器阳极

① Ta2-1 含一种掺杂元素。
② Ta2-2 含两种以上掺杂元素。

3.1.2　化学成分

国内常用电容器级钽丝化学成分见表 10.5-49，国外常用电容器级钽丝化学成分见表 10.5-50。

3.1.3　物理与化学性质

表 10.5-49　国内常用电容器级钽丝化学成分（质量分数）　%

牌号	品种	O	C	N	H	Fe	Ni	Cr	Nb	Mo
Ta1	Ta1	0.020 0	0.002 2	0.006 0	0.001 0	0.003 1	0.000 5	0.000 9	<0.004 0	<0.001 0
Ta2	Ta2-1	0.020 0	0.001 8	0.006 0	0.001 0	0.002 4	0.000 5	0.000 5	<0.004 0	<0.001 0
	Ta2-2	0.018 0	0.001 5	0.003 0	0.001 0	0.001 4	0.000 5	0.000 7	<0.004 0	<0.001 0

牌号	品种	W	Ti	Sn	Ca	Na	Al	Si	Y	Ta
Ta1	Ta1	<0.001 0	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.001 0	—	余量
Ta2	Ta2-1	<0.001 0	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.009 5	—	余量
	Ta2-2	<0.001 0	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.014 8	0.002 0	余量

表 10.5-50 国外常用电容器级钽丝化学成分（质量分数） %

牌号	品种	O	C	N	H	Fe	Ni	Cr	Nb	Mo
DR-9	DR-9	0.018 0	0.001 9	0.004 0	0.001 0	0.001 8	0.000 7	0.000 5	<0.004 0	<0.001 0
TPX	TPX	0.019 0	0.001 3	0.003 0	0.001 0	0.001 9	0.000 6	0.001 1	<0.004 0	<0.001 0
GPX	GPX	0.018 0	0.001 4	0.003 0	0.001 0	0.001 2	0.000 5	0.000 6	<0.004 0	<0.001 0
牌号	品种	W	Ti	Sn	Ca	Na	Al	Si	Y	Ta
DR-9	DR-9	0.001 0	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.001 0	—	余量
TPX	TPX	0.001 6	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	>0.044 0	—	余量
GPX	GPX	0.001 4	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	>0.044 0	0.005 5	余量

常用电容器级钽丝物理与化学性能如下：

（1）物理性能

常用钽丝物理性能与金属钽物理性能的理论值有一定差别，见表 10.5-51。

表 10.5-51 常用电容器级钽丝物理性能

牌号	品种	密度/g·cm^{-3}	电阻率（20℃）/μΩ·cm	线胀系数（0~100℃）/10^{-6}K^{-1}	比热容（0~100℃）/J·g^{-1}·K^{-1}	电阻温度系数（0~100℃）/10^{-3}K^{-1}
Ta1	Ta1	16.45~16.50	13.5	6.5	0.142	3.5
Ta2	Ta2-1	16.45~16.49	13.5	6.5	0.142	3.5
	Ta2-2	16.45~16.49	13.5	6.5	0.142	3.5

（2）化学性能

1）抗氧化性能 常温下在空气中很稳定，但在高温下抗氧化性能较差，加热到300℃以上开始氧化，随温度升高，氧化越来越剧烈。

2）抗腐蚀性能 钽在大多数酸中耐蚀性能很好。在150℃温度下，任何浓度的HCL、H_2SO_4、HNO_3、H_3PO_4 和有机酸都不能腐蚀钽；但钽能溶于HF、HF和HNO_3 的混合液；在HF和HCL的混合液中溶解更剧烈。

钽在碱溶液中，稳定性较差。热苛性碱溶液明显腐蚀钽，在熔融碱中迅速氧化生成相应的钽酸盐。

3.1.4 力学性能

（1）国内外常用电容器级钽丝的力学性能

国内外常用电容器级钽丝的力学性能分别见表 10.5-52、表 10.5-53。

表 10.5-52 国内常用电容器级钽丝的力学性能

牌号	品种	状态	抗拉强度/MPa	伸长率/%	表面硬度 HV
Ta1	Ta1	退火	545	22.5	140
Ta2	Ta2-1	不退火	1 171	3.0	293
	Ta2-2	退火	486	24.0	138

表 10.5-53 国外常用电容器级钽丝的力学性能

牌号	状态	抗拉强度/MPa	伸长率/%	表面硬度 HV
DR-9	退火	518	19.2	144
TPX	退火	510	22.8	131
GPX	退火	517	22.6	130

（2）拉伸应力（σ）-拉伸应变（ε）曲线

Ta1 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-121，DR9 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-122；

Ta2-1 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-123，TPX 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-124；

Ta2-2 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-125，GPX 型钽丝 σ-ε 曲线见图 10.5-126。

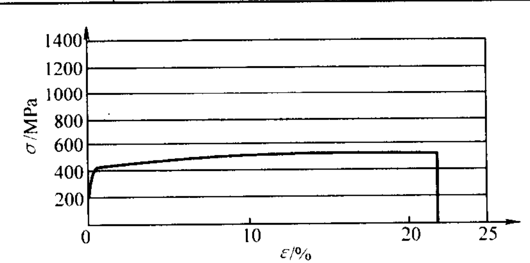


图 10.5-121 Ta1 钽丝 σ-ε

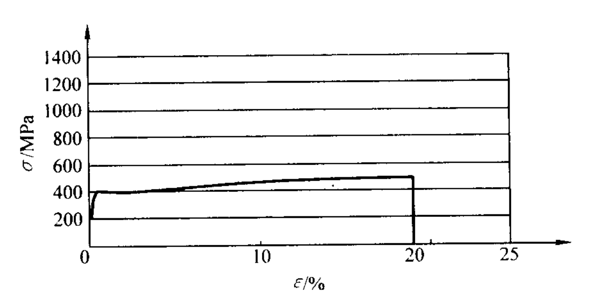


图 10.5-122 DR9 钽丝 σ-ε

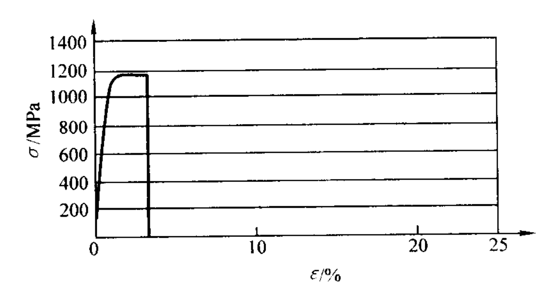


图 10.5-123 Ta2-1 钽丝 σ-ε

3.1.5 电性能及晶粒度

常用电容器级钽丝电性能及晶粒度见表 10.5-54。

3.1.6 形位公差

常用电容器级钽丝形位公差见表 10.5-55。形位公差测

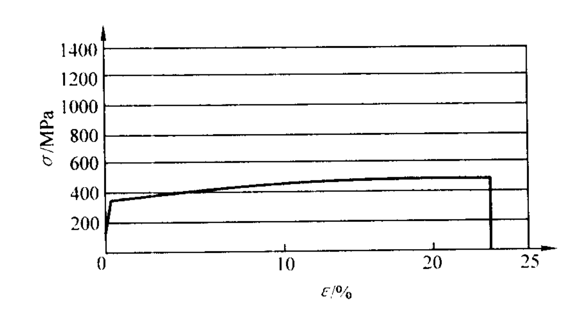


图 10.5-124 TPX 钽丝 σ－ε

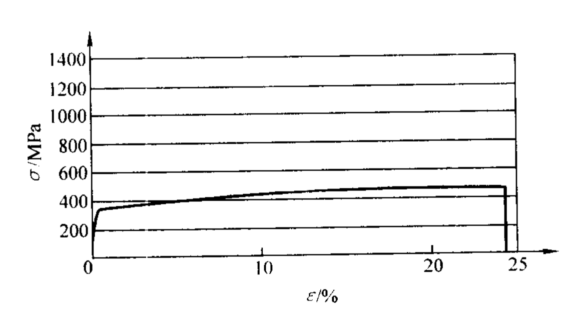


图 10.5-125 Ta2－2 钽丝 σ－ε

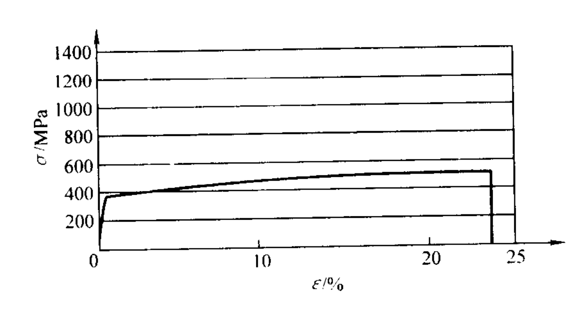


图 10.5-126 GPX 钽丝 σ－ε

表 10.5-54 常用电容器级钽丝电性能① 及晶粒度②

牌号	品种	状态	漏电流/μA·cm⁻²	平均晶粒尺寸/mm
Ta1	Ta1	退火	0.091	0.080
Ta2	Ta2－1	不退火	0.11	
	Ta2－2	退火	0.022	0.015

① 电性能检验方法：按国外检验方法，取检验样丝 305 mm，其中 254 mm 用来绕成内径为 6.0 mm 的螺旋管，将其放到真空烧结炉中烧结，烧结温度 1 450℃，烧结时间 20 min，真空度保持在 7×10^{-3} Pa 以上。烧结后取出样品在 90℃、0.1% H_3PO_4 溶液中赋能，赋能电压 200 V、恒压时间 30 min。赋能后样品用纯净水清洗干净，在 85℃下干燥 15 min，放入 0.1% H_3PO_4 溶液中，给样品加上 180 V 电压，2 min 后，读漏电流值。

② 平均晶粒尺寸检验方法：按国外检验方法，样品在真空炉内经 1 800℃保温 30 min 烧结后，取出在 100 倍显微镜下观察钽丝横断面晶粒尺寸。

表 10.5-55 常用电容器级钽丝的形位公差

牌号	品种	直线度	圆度/mm
Ta1	Ta1	见图 10.5-127	±0.004
Ta2	Ta2－1	见图 10.5-127	±0.004
	Ta2－2	见图 10.5-128	±0.004

试示意见图 10.5-127 和图 10.5-128。

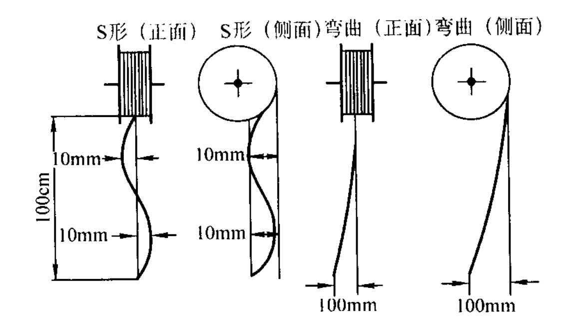


图 10.5-127 钽丝形位公差测试示意图

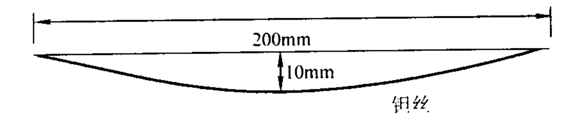


图 10.5-128 钽丝形位公差测试示意图

3.1.7 直径及允许直径偏差

常用电容器级钽丝直径及允许直径偏差见表 10.5-56。

表 10.5-56 常用电容器级钽丝直径及允许直径偏差

牌号	公称直径/mm	允许直径偏差/mm	
		国标	国外
Ta1 Ta2	0.10	—	±0.005
	0.15	—	±0.005
	0.19	—	±0.006
	0.20	±0.01	±0.007 2
	0.23	—	±0.007 2
	0.24	—	±0.007 2
	0.25	±0.015	±0.007 6
	0.275	—	±0.007 6
	0.29	—	±0.007 6
	0.30	±0.015	±0.007 6
	0.33	—	±0.007 6
	0.35	±0.015	±0.007 6

3.1.8 工艺性能

根据国标（GB/T 3463—1995）规定，常用电容器级钽丝工艺性能表见 10.5-57。

表 10.5-57 常用电容器级钽丝工艺性能

牌号	抗氧脆性（折丝）/次	钽丝表面质量
Ta1	>2	表面应光亮，清洁，无油污、裂纹和毛刺，在 10 倍放大镜下观察无连续凹坑和划痕
Ta2	>3	

3.1.9 选用建议

电容器级钽丝的选用建议如下：

电容器级钽丝的品种、规格繁多，在选用时要根据钽电容器的制作工艺条件以及与钽丝配用钽粉的化学纯度（特别是氧、氮含量），适当选择钽丝的品种规格，各钽电容器制造厂家对此都有丰富的经验。一般来说，对于氧含量在 $2\,000\times10^{-6}$ 以上，经专门氮化处理的钽粉或阳极块烧结温度在

1 700℃以上时要选用Ta2型钽丝。反之，选用Ta1型钽丝即可满足要求。

3.2　电容器级铌丝与铌合金丝

电容器级铌丝与铌合金丝主要用作钽电解电容器的阳极引线。

3.2.1　化学成分

常用电容器级铌丝的化学成分见表10.5-58。

表10.5-58　常用电容器级铌丝的化学成分（质量分数）（≤）　10^{-6}

C	N	H	O	Ta	Ti	Fe	Mn	Si	Sn	Ni	Cr
150	100	40	400	2 000	30	45	10	50	10	60	10
Ca	Na	Al	Mo	Cu	Zn	Co	Mg	B	W	Zr	Nb
10	10	10	25	10	10	10	10	10	10	10	余量

美国材料试验协会标准（ASTM B392—1995）电容器级铌锆丝化学成分见表10.5-59。

表10.5-59　电容器级铌锆丝化学成分（质量分数）　%

牌号	C	N	O	H	Ta	Fe	Si	W	Ni	Mo	Hf	Zr	Nb
R04251（3型）	0.01	0.01	0.015	0.001 5	0.1	0.005	0.005	0.03	0.005	0.010	0.02	0.8～1.2	余量
R04261（4型）	0.01	0.01	0.025	0.001 5	0.5	0.01	0.005	0.05	0.005	0.050	0.02	0.8～1.2	余量

3.2.2　力学性能

常用电容器级铌丝与铌锆丝（退火态）的力学性能见表10.5-60。

表10.5-60　常用电容器级铌丝与铌锆丝（退火态）的力学性能

牌号	抗拉强度/MPa	伸长率/%≥
Nb	≥245	15.0
Nb1Zr	≤650	10

3.2.3　电气性能

常用电容器级铌丝与铌锆丝的电气性能如下：

国外某公司1要求铌丝的漏电流小于0.000 7 μA/mm²。

国外某公司2对铌锆丝电气等性能的要求见表10.5-61。

3.2.4　直径与允许直径偏差

常用电容器级铌丝及铌锆丝直径与允许直径偏差同钽丝，见表10.5-56。

3.2.5　工艺性能

常用电容器级铌丝与铌锆丝的工艺性能见表10.5-62。

表10.5-61　国外某公司2对铌锆丝电气等性能的要求

状　态	性　能	单位	数值
软态供货产品的赋能特性	抗拉强度 R_m	MPa	≤650
	延伸率（标距100 mm）	%	≥10
	漏电流	$\mu A \cdot cm^{-2}$	≤10
	电容量（120 Hz，0.3 V_{rms}，偏压6 V）	$\mu F \cdot cm^{-2}$	0.04～0.08
	120 Hz时的介质损耗角正切值	%	≤3
在（1 450±50）℃，30 min退火后的赋能特性	抗拉强度 R_m	MPa	≤650
	延伸率（标距100 mm）	%	>5
	晶粒度	μm	≤125，且单个晶粒不能横跨丝的整个截面
	漏电流	$\mu A \cdot cm^{-2}$	≤0.2
	电容量（120 Hz，0.3 V_{rms}，偏压6 V）	$\mu F \cdot cm^{-2}$	0.05～0.08
	120 Hz时的介质损耗角正切值	%	≤1.5

注：电性能检验方法

按国外的检验方法：首先，在305 mm长的铌丝中取254 mm，在丙酮中清洗10 min，再以90℃温度干燥30 min，然后在真空中1 300℃×30 min烧结，在50℃、0.1% H_3PO_4（质量分数）溶液中以50 V通电30 min，取出在纯净水中洗净后在85℃下干燥15 min，最后将试样放入0.1% H_3PO_4（质量分数）溶液中加45 V电压，2 min后，读漏电流值。

表10.5-62　常用电容器级铌丝与铌锆丝的工艺性能

状　态	弯曲次数/次	表面质量
烧结前	≥25	表面须平滑、光泽，无毛刺、油垢、伤痕及其他缺陷
在1 450℃±50℃，30 min烧结后	>15	

3.2.6　选用建议

由于铌电解电容器尚处于研究开发阶段，与之配套的电容器级铌及铌锆合金丝也同样处于试验开发阶段，品种、规格较多，电容器生产厂家的要求各不相同，在选用时要结合本身铌电容器的制造工艺条件和制作水平，以及与之配用的电容器级铌粉的化学纯度，适当选择电容器级铌或铌锆丝的品种、规格。

编写：何季麟（宁夏东方有色金属集团有限公司）
潘伦桃（宁夏东方有色金属集团有限公司）
袁宁峰（宁夏东方有色金属集团有限公司）
刘卫国（宁夏东方有色金属集团有限公司）
李海军（宁夏东方有色金属集团有限公司）
杨金峰（宁夏东方有色金属集团有限公司）
吴孟海（宁夏东方有色金属集团有限公司）
李春光（宁夏东方有色金属集团有限公司）

第6章　钽铌成分分析和性能检测

1　化学成分分析

钽、铌及其化合物的化学成分分析主要采用重量法、滴定法、吸光光度法、原子吸收光谱法（AAS，GFAAS）、直流电弧原子发射光谱法（DC ARC－AES）、X－射线荧光光谱法（XRF）、离子色谱法（IC）、电感耦合等离子体光谱法（ICP－AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP－MS）、辉光放电质谱法（GDMS）、火花质谱法（SSMS）、中子活化分析法（NAA）以及质子活化分析法（PAA）等。这些分析技术的取长补短、统筹协调地运用，几乎可以全部满足钽铌及相关产品、过程控制对分析测试的要求。如何选择合适的分析方法和仪器，应注意以下几点：

试样材料的类型和化学性质；

待测成分在试样中存在的形态；

被测试样是否允许破坏；

被测成分的浓度范围；

对测定结果准确度、灵敏度的要求；

可被利用的相关标准物质和标准分析方法；

可被利用的试剂和分析仪器等资源；

可被利用的分离和富集技术；

可被利用的环境洁净化条件。

现代科学技术给分析测试方法带来了勃勃生机、先进的仪器分析取代了许多化学分析，但是经典的化学分析方法仍然是许多仪器分析的基础和校准的依据，并在应用中不断发展。

1.1　试样分解

钽铌及其化合物的分解方法主要有四种类型：

在敞开式的容器中以混合酸分解；

在密封式容器中以混合酸分解；

以碱金属熔剂的熔融分解；

密封微波分解。

以敞开容器分解，在电炉上加热，方法简单易行、应用普遍，但易受玷污，易挥发元素，如 As、Hg、B、Sn 等在分解中容易损失，分解时间长；密封式分解是将聚四氟乙烯制成的分解容器封装在耐高压的金属罐中加酸分解，本方法污染小，易挥发元素不易损失，这种分解技术成功地用于矿石和钽（铌）酸锂晶体的溶解，缺点是试样罐的加热（一般不超过250℃）是在烘箱或马弗炉中进行，费时长，压力不可控，存在危险因素；碱熔法，是钽铌矿石和氧化物分解的常用方法，但由于熔融时加入大量碱熔剂，引入杂质的可能性比较大，对痕量元素的分析，可能造成空白偏高；微波分解是利用酸与试样混合液中极性分子在微波电磁场（如频率为2 450 MHz）作用下，产生大量热使试样溶解，其优点是快速（一般20 min内即可溶清）、易挥发元素不易损失、试剂用量少、空白低、玷污少、操作安全、易自动化，可大批量处理试样，是比较理想的分解方法。

另外，试样分解所用各种试剂的纯度，均应满足各种分析方法的相应要求。所用的纯水应由专用制备装置提供，该装置包括离子交换、活性炭吸附、射线灭菌和微细膜过滤，除去无机和有机杂质。纯水的电阻率要求不小于 18.1 MΩ·cm，以满足高纯试样分析的需要。

1.2　矿石分析

钽铌矿石分析的对象主要是地质、原矿、精矿和矿渣试样。测定元素为钽、铌以及某些次要成份。

钽铌矿石分析方法等见表 10.6-1。

1.3　金属、合金与化合物分析

钽铌金属、合金与化合物分析方法等见表 10.6-2。

表 10.6-1　钽铌矿石分析

试样	分析元素	分析方法	测定范围（质量分数）/%
原矿石	钽、铌	试样以氢氟酸、硝酸分解，酒石酸浸取，三氯化铝，EDTA 掩蔽干扰离子，在硫酸介质中钽、铌与 5-Br-PADAP 形成红色螯合物，于 565 nm 处测吸光度，计算钽、铌含量；在50%酒石酸介质中铌与 5-Br-PADAP 形成有色螯合物，在 608 nm 处测吸光度，计算铌含量	0.01～1.0
		试样以氢氟酸、四氟硼酸（HBF_4）加压分解，除硅，不分离基体，直接以高分辨率光谱仪 ICP－AES 法，测定钽铁矿石中钽、铌含量	0.01～0.5
		试样以氢氟酸溶解，加热使氟化硅挥发除去，将余下试料转入瓷坩埚中，加入 5 g 焦硫酸钾，置于马弗炉中在 500℃下加热 30 min，冷却后加入热宁檬酸溶液浸取，加入抗坏血酸及 EDTA 溶液，以氨水调 pH＝5，以 2～3 ml/min 流速用单宁棉柱吸附钽、铌，将单宁棉灰化，灰分以 AES 分析	0.1～5.0
精矿石	钽、铌	试样以过氧化钠熔融，热水浸出，在 10%盐酸酸度下，以单宁水解，沉淀钽、铌，过滤，沉淀灰化，再以氢氟酸溶解，涂于色层纸，以 MIBK－丁酮－氢氟酸－硝酸作展开剂，钽、铌在色层纸上分离，剪下钽、铌色带，分别灰化称重，计算钽、铌含量	5.0～70
矿	钨	试样以过氧化钠熔融，热水浸取，钨以钨酸钠进入溶液中，钨与钽、铌及其他元素过滤分离，加入三氯化钛使钨成为五价，与硫氰酸根生成黄色配合物，于 420 nm 处测吸光度，计算钨含量	2～10
石	铀	试样以碱熔融，热水浸取，在硝酸介质中以硝酸钠为盐析剂，用 TBP－二甲苯萃取铀，以水反萃取后，与偶氮胂Ⅰ形成蓝色配合物，以 2 cm 吸收池于 610 nm 处测吸光度为 A，于上吸收池中滴加 2～3 滴过氧化氢，以破坏铀配合物后测吸光度为 α，计算吸光度差 $A-\alpha=\Delta A$，以校准曲线求得铀含量	0.005～1.00

续表 10.6-1

试样	分析元素	分析方法	测定范围（质量分数）/%
矿石	钍	试样以碱熔融，热水浸取，盐酸酸化，加氢氟酸，水浴加热后加入氯化钙，过滤沉淀，以高氯酸－硝酸破坏氟化物沉淀和滤纸，制得试液，在 pH = 5.5 ~ 5.8 时，以 PMBP－苯萃取分离稀土元素，在盐酸介质中偶氮胂Ⅲ与钍形成蓝绿色配合物，于 660 nm 处测吸光度，计算钍含量	0.004 ~ 0.5
	钽、铌	试样和硼酸锂按 1 + 10 比例混合，在 1 100℃下熔融成 ϕ3 mm 的玻璃片，标准试样中钽、铌含量以化学分析方法定值后也制成玻璃片，以 X 射线荧光光谱校准曲线法测定，分析线：TaLα，NbKα，分光晶体：LiF；检测器：SC；积分时间：40 s	Ta：5 ~ 35 Nb：5 ~ 20
	钨、磷 硅、钛	标样中钨、磷、硅、钛含量以化学法定值。试样和标样均以硼酸作底衬，压片，以 X 射线荧光光谱校准曲线法测定。分析线：WLα，PKα，Si Kα，Ti Kα	W：0.04 ~ 3.5 P：0.3 ~ 2.2 Si：0.2 ~ 15 Ti：0.9 ~ 22
	锑	试样经硫酸氢钾、硫酸和氢氟酸在低温电炉上缓慢加热溶解，并加热使硫酸白烟冒净，冷却，加入酒石酸和盐酸，定容。试液和硼氢化钾溶液混合，产生的锑氢化物经载气带入石英原子化器，进行 AAS 分析。分析线：Sb 217.6 nm	0.001 0 ~ 0.1
矿石	砷、锑	试样以氢氟酸、硫酸分解，蒸至近干，加入焦硫酸钾在高温炉内熔融，再于酒精喷灯上熔清，冷却后加入草酸、硼酸混合液加热，加入盐酸和三氯化铝溶液消除氟的干扰，加入碘化钾、硫脲及抗坏血酸混合液，定容后与硼氢化钾和盐酸在线流动注射－氢化物发生 AAS 测定。分析线：As 193.7 nm，Sb 217.6 nm	0.001 ~ 0.5

表 10.6-2 重量法、光度法、AAS 法、AES 法分析

试样	分析元素	分析方法	测定范围（质量分数）/%
铌	钽	试样以氢氟酸、硝酸分解，采用纸上色层法使钽与铌及其他杂质分离，焦硫酸钾熔融，酒石酸浸取，在硫酸介质中钽与 5-Br-PADAP 形成有色配合物，于 652 nm 处测吸光度，计算钽含量	0.015 ~ 0.2
		试样以氢氟酸、硝酸分解，纸上色层法使钽与铌及其他杂质元素分离，于 400 nm 处测吸光度，计算钽含量	0.2 ~ 3.0
	磷	试样经氢氟酸、硝酸分解，铌与硝酸钾生成氟铌酸钾，磷与钼酸铵生成磷钼杂多酸，用 4－甲基－戊酮－［2］（MIBK）萃取，氯化亚锡还原为磷钼蓝，于 625 nm 处测吸光度	0.001 ~ 0.05
钽	铌	试样以氢氟酸、硝酸分解，采用萃取和纸上色层分离法使铌与钽及其他杂质分离，用焦硫酸钾熔融，酒石酸浸取。铌与 DSPCF 形成绿色配合物，在 660 nm处测吸光度，计算铌含量	0.001 ~ 1.5
		试样以氢氟酸、硝酸分解，采用纸上色层法使铌与钽及其他杂质元素分离，将色层纸上铌带剪下，灼烧后称重，计算铌含量	1.5 ~ 6.0
		以氢氟酸、硝酸分解试样，蒸干，溶解于盐酸－氢氟酸，流过阴离子交换柱吸附钽，向流出液加入酒石酸并蒸干，加入盐酸，硼酸，氯化亚锡和硫氰酸铵，乙醚萃取，所生成的铌配合物加入丙酮，于 385 nm 处测吸光度，计算铌含量	≥0.001
		以氢氟酸、硝酸分解试样，试液流过阴离子交换柱，钽被吸附，与铌分离，流出液加入高氯酸和硫酸，加热冒白烟，溶于盐酸，加入氯代磺酚 S，加热后于波长 650 nm 处测吸光度，计算铌含量	≥0.000 1
	钨	氢氟酸、硝酸分解试样，加入硫酸加热冒烟，焦硫酸钾熔融，熔块溶于草酸铵和水中，加入氟氢化钾、氯化亚锡、硫氰酸钠，以异丙醚萃取钨配合物，于 405 nm 处测吸光度	≥0.001
钽、铌	钼、钨	钽试样以氢氟酸、盐酸溶解；铌试样以硫酸、硫酸铵溶解。盐酸－氢氟酸浸取，钼以硫脲还原，与二硫酚生成绿色配合物，以四氯化碳萃取，于 690 nm处测吸光度，计算钼含量。在萃取钼后的水相中钨以氯化亚锡还原，与二硫酚生成绿色配合物，再以四氯化碳萃取，于 650 nm 处测吸光度，计算钨含量	0.000 3 ~ 0.05
		试样以碳酸钾熔融，硫酸镁沉淀分离钽和铌，在硫酸溶液中，以硫酸铜－硫脲作还原剂使钼还原，生成硫氰酸盐配合物，以乙酸乙酯萃取，于 460 nm 处测吸光度，计算钼含量	0.000 3 ~ 0.1
	硅	试样以氢氟酸、硝酸分解，阴离子交换分离主体，以硼酸掩蔽氟离子，在 pH 值为 1－2 时，硅与钨酸铵生成硅钼杂多酸，在硫酸溶液中以 1－氨基－2－萘酚－4－磺酸还原为硅钼蓝，于 800 nm 处测吸光度	0.000 5 ~ 0.07

续表 10.6-2

试样	分析元素	分析方法	测定范围（质量分数）/%
钽铌氧化物	磷	试样以氢氧化钠加热熔融，冷却，热水浸取，水定容，干过滤，加入2，4对硝基指示剂、钼酸铵、硫酸肼，水浴加热，冷却，于680 nm处测吸光度	0.003～0.05
钽 氧化钽 氧化铌	氟	试样在含有水蒸气的氮气流中加热，金属钽转化为氧化物，试样中的氟生成氟化氢，随氮气流出被碱液吸收，以 La^{3+} - 茜素络合酮显色，在620 nm处测吸光度	下限0.000 5
钽	铁、铬、镍、钛、锆铝、锰、铜	金属钽及其化合物灼烧转化成氧化物。载体：一份氯化钠（含0.03%二氧化锗）与七份炭粉（含钯0.025%）混合；试样与载体比为3+1，钯和锗为内标，18 A直流电弧阳极激发，AES法测定	0.000 1～0.03
	铁、镍、铬、硅、镁钙、钼、钛、铅、硼锰、锡、铜、锆、锑镉、铋、钴、钒、铝砷	金属及其化合物灼烧转化为氧化物。载体：含6%氯化钠，0.01%钯的炭粉；试样与载体按2+1混匀，背景与钯为内标，电极 $\phi3\times10$ mm，14.5 A直流电弧阳极激发，多道光电直读，AES法测定	0.000 1～0.03
	铁、镍、铬、铜、锰	以氢氟酸、硝酸分解试样，经阴离子交换树脂吸附钽，流出液加硫酸冒烟，稀释定容，AAS法测定	0.000 5～0.03
	铝、钙、铬、铜、铁镁、锰、钼、铌、镍硅、钒、钨	试样在高温下灼烧成氧化物，以氯化银和炭粉按1+2比例混合为缓冲剂，试样与缓冲剂按2+1比例混合，以锗为内标，以12 A直流电弧激发试样，AES法测定	0.000 3～0.03
	钾、钠	试样以氢氟酸、硝酸分解，在分液漏斗中加入MIBK萃取2 min，分层后留下水相，以三氯化铝络合氟，AAS法测定	0.000 1～0.03
	铌、铁、镍、硅、钛锡、铬、钴、钼、硼	试样灼烧成氧化物，氯化银和碳粉按2+1比例混合为缓冲剂，试样与缓冲剂按150+90的比例混合，以12 A直流电弧阳极激发，AES法测定	下限0.000 5
铌	磷	试样经硝酸、氢氟酸分解，高锰酸钾氧化，使磷成正五价，在1 mol/L硝酸介质中，加钼酸铵生成磷钼黄，以乙酸乙脂萃取，二氯化锡还原成磷钼蓝，于620 nm处测吸光度	0.000 3～0.05
	硅、钙、镁、铁、镍铬、钛、锆、铝、锰铜、钼	将金属铌及其化合物灼烧转化为氧化物。载体：9.4 g炭粉（含钯0.015%）加入0.6 g氟化钠，试样与载体之比为2+1，钯为内标，14 A直流电弧阳极激发，AES法测定	0.000 1～0.03
	砷、锑、铅、锡、铋	金属铌及其化合物灼烧转化为氧化物。载体：93份炭粉，5份三氧化二镓，加上2份硫粉；试样与载体之比为6+1，5～12 A直流电弧阳极激发，AES法测定	0.000 1～0.03
	铁、镍、铬、铜、钛锰、硅、锡、钙、铝钴、钼、镁、硼、钒铋、铅、锌、镉、锑	铌试样高温灼烧成氧化物，金属块试样可先氢化，再灼烧，磨成细粉，试样与含有3%锗的石墨粉按1+1的比例混匀，以锗为内标，10 A直流电弧阳极激发，AES法测定	0.000 3～0.05
氟钽酸钾	铁、镍、铬、锡、铌、镁、铝、钛、锰、钼、铜	试样和标样分别与氧化镓按4+1比例混匀，$\phi3$ mm×5 mm杯形电极，以14 A直流电弧阳极激发，AES法测定	0.000 5～0.03
	硅	试样磨细，以硫酸、氢氟酸溶解完全，冷却，加入饱和硼酸、钼酸铵及草酸，加入甲基绿形成绿色三元配合物，于668 nm处测吸光度	0.001～0.05
	铌	试样以氢氟酸、硝酸分解，试液流过阴离子交换柱，钽铌以氟配阴离子吸附于柱上，弃去流出液，以5 mol/L硝酸、0.2 mol/L氢氟酸洗脱铌，洗脱液加高氯酸、硫酸，加热至冒烟，再加硫酸、盐酸浸取，加入丙酮和氯代磺酸C，于650 nm处测吸光度	0.000 1～0.05

1.4 离子色谱分析

离子色谱（IC）是以离子性物质为分析对象的液相色谱。离子交换色谱分离基于待测组分具有不同的离子交换亲和力，而离子对形成，离子排斥，都是待测组分离子分离的依据。IC的检测方式是以电导检测器或UV检测器测定。IC因其有较高的灵敏度、快速及多种离子同时分离测定而在多个领域得到有效应用，特别是在检测阴离子方面有独到之处，为传统的重量法、容量法所不及，IC还可检测碱金属和碱土金属阳离子。但由于AAS、AES、ICP - AES/MS的有效应用，IC就显得不那么重要，IC在钽铌冶金过程控制中，可检测酸洗水、废水、纯水、生活水等，还可以用于测定氟化物、氯化物中的阴离子，实例两则如下。

1）废水中阴离子的分析滤膜过滤试样溶液，洗脱液：2.4 mmol/L $NaHCO_3$，2.5 mmol/L Na_2CO_3 + 2%丙酮，化学抑制后电导率16 μs/cm，滤膜过滤；标准液：F^-、Cl^-、$PO_4{}^{3-}$、$NO_3{}^-$、$SO_4{}^{2-}$ 均为100 μg/mL，滤膜过滤；仪器：METROHM 733离子色谱系统、709泵、752蠕动泵、732电导检测器、6.1006.020阴离子柱（化学抑制）或6.1006.100阴离子柱；流速0.5 mL/min，压力2 MPa；分析时间15 min；进样量：20 μL；满量程：5 μs/cm。

2）纯水中阴离子的分析　钽铌冶金过程中，可采用离

子色谱法测定纯水中阴离子。纯水试样以0.22 μm滤膜过滤；所用标准液，再生液（取70 mL H_2SO_4 配成1 000 mL溶液，冷却过滤后再用水稀释500倍）、淋洗液（0.8 mmol/L $NaHCO_3$/2.0 mmol/L Na_2CO_3）等，均以0.22 μm滤膜过滤；水样直接注入IC的高效快速阴离子柱，吸附分离 F^-、Cl^-、HPO_4^{2-}、NO_3^-、SO_4^{2-}，以电导检测器测定；测定仪器：Dionex 2010 I型离子色谱仪，HPPIC－AS4S高效快速阴离子柱，附TAC痕量分析柱，AFS纤维抑制柱，保护柱，电导检测器；淋洗液流速2.0 mL/min，再生液流速2.8 mL/min，保护压力为8.9 MPa，工作压力5.6 MPa，工作曲线0～50.0 ng/mL。测定下限0.1 ng/mL F^-、0.05 ng/mL Cl^-、0.5 ng/mL NO_3^-、0.5 ng/mL HPO_4^{2-}、0.1 ng/mL SO_4^{2-}。

1.5　X射线荧光光谱分析

X射线荧光光谱分析法（XRF）基本原理：物质中的原子受到高能辐射激发时，其内层电子产生能级跃迁，发射特征X射线，通过测定特征X射线的能量（或波长）强度并与已知含量的该射线强度相比较，做定量分析。XRF按色散方式主要可分为波长色散和能量色散两类，波长色散的XRF又分为平晶衍射的顺序扫描式和曲面晶体聚焦多道X射线荧光仪。XRF法的特点是谱线干扰少、快速、准确、分析元素多，通过配置相应的分光晶可测定从4Be至92U的绝大部分元素。分析范围宽，常量分析为0.0X%至99%，微量分析检出限为10 μg/g。XRF的缺点是标样的制备比较繁琐和困难，轻元素的灵敏度比较低。

XRF在钽、铌及其化合物成分分析方面的应用比较普遍，如钽、铌合金，钽、铌氧化物中主次成分分析，钽酸锂、铌酸锂晶体的主成分及锂的分析，钽、铌矿石及超导合金中主次成分分析。XRF在钽、铌合金分析中的应用见表10.6-3。

表10.6-3　XRF在钽、铌合金分析中的应用

试样	分析元素	分析方法	测定范围（质量分数）/%
钽铌合金	铌	合金于900℃灼烧成氧化物，磨细与硼酸混合，在 1.4×10^3 MPa压力下压成圆片，以XRF分析，分析线NbKα22.39°。标准试样以高纯氧化钽、氧化铌配成主标样再按比例依次稀释而成，内标为TaLα45.39°	1～80
铌钛合金	铌、钛	试样经氢氟酸、硝酸分解，加入柠檬酸和饱和硼酸溶液定容，取定量试液滴于专用滤纸上制成试样，XRF测定，分析线NbKα、TiKα，Ti、Nb互为内标	
铌锆合金	锆	试样以硫酸氢钾－硫酸分解，浇铸冷凝后制成试样玻璃片，XRF测定，分析线ZrKα	0.01～4
		试样以氢氟酸、硝酸分解，蒸干，加入硼酸锂＋碳酸锂＋溴化钾，在1 100℃下熔融15 min，铸入含有黄金的铂模坩埚中，冷却制成玻璃片，XRF测定，分析线ZrKα	0.01～10
铌钽钨合金	钽、钨、钛、锆	试样在1 000℃下灼烧成氧化物，磨细，以硼酸为底衬，在不低于 1.4×10^3 MPa压力下制成片，XRF法分析，分析线：TiKα：86.14°、ZrKα：22.55°、WLα：43.02°、TaLα：44.42°	0.5～10
铌钨钼合金	铌、钨、钼、锆、硅、钽、钇	合金试样的处理方法同铌钽钨合金，压片后XRF法测定，分析线：NbKα、WLα、MoKα、ZrKα、SiKα、TaLα、YKα	0.05～10
铌铪合金	钨、钽、铪钛、锆	合金试样于800℃下灼烧，使完全氧化，磨细至200目以下，标准试样以炭粉稀释成含量不同的系列，压成片，含量不同的合金试样以化学法测定的平均值为标样值。XRF法测定，分析线：WLα43.0°、TaLα44.42°、HfLα97.96°、TiKα86.14°、ZrLα87.96°。强度校正模式为伽马校正程序	0.2～10

1.6　电感耦合等离子体发射光谱分析

电感耦合等离子体发射光谱分析（ICP－AES）是以电感耦合等离子体光源替代传统激发光源的发射光谱分析方法，其分光、检测和传统的光谱法相同。作为激发光源的等离子炬除ICP外，还有直流等离子体（DCP）及微波等离子体（MIP）等。目前应用最多、最有效的是ICP。ICP由高频发生器和感应圈、等离子炬管及供气系统组成，其原理是：当感应圈中有高频电流流过时，在其周围产生高频电磁场，一旦有火花使炬管中少量氩气电离，产生的电子和离子在交变磁场作用下加速，气体在炬管内产生涡流，形成等离子炬。ICP－AES因检测方式的不同可分为两种：以光电倍增管为读出信号的多道或单道扫描式；以CCD（电荷耦合式）或CID（电荷注入式）为读出系统的全谱直读式。ICP－AES的特点是检出限低、精密度高、准确度高、线性范围比较宽和基体干扰较少，同时可进行多元素测定主成分、次要成分和痕量成分。ICP－AES广泛用于冶金、地质、化工、环境和食品等领域的分析，在钽、铌及其化合物的分析中也发挥了卓有成效的作用。以ICP－AES测定钽铌及其合金中的杂质元素，一般采用多元素同时测定。由于钽、铌的光谱线十分丰富，待测元素较灵敏的谱线往往受到基体谱线的重叠或干扰，对于谱线未受干扰的待测元素，可直接以ICP－AES测定，对受到干扰的元素，其测定下限则受到一定限制。在ICP－AES的应用中仔细地选择合适的分析谱线是重要的工作。为了减少干扰，可选用分辨率高的光谱仪，也可以采用沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法等将钽铌基体从被分析物料中分离掉，再以ICP－AES测定，可得到更低的检测下限。还可以采用基体匹配法，在标准溶液中加入与试样中等量的基体元素，以ICP－AES测定，要注意基体纯度应满足要求，其中待测元素的含量要远小于试样中待测元素的含量，否则将影响检测下限。当试样主成分比较复杂时，可采用标准加入法来校正基体效应，方法是取一定量试样溶液分成若干等分，将标准溶液系列中各待测元素含量不同的标准溶液分别加至每份试样溶液中，制作浓度和分析信号曲线，由该曲线和浓度轴之截距，即可计算试样中待测元素的浓度。ICP－AES法存在一定的背景干扰，可通过选择观测高度来减少。

为了补偿仪器的漂移及分析过程中的偶然波动，可在空白、试液、标液中加入内标元素，以待测元素信号和内标元素信号相比较，制定标准曲线。内标元素应当是试样中不含有、并且在ICP中的激发行为和待测元素相近的元素。ICP－AES在钽铌及其化合物分析中的应用见表10.6-4。

表 10.6-4　ICP－AES 在钽铌及其化合物分析中的应用

试样	分析元素	分析方法	测定下限/$\mu g \cdot g^{-1}$
氧化钽	铝、硼、钙、铬、铜、铁、镁、锰、钼、铌、镍、钛、钨	试样以氢氟酸、硝酸在微波分解装置中分解，在标准液系列中各加入与试样等量钽液，进行基体匹配，以 ICP－AES 分析。分析线（nm）：Al309.27、B249.67、Ca393.36、Cr283.56、Cu324.75、Fe239.56、Mg279.55、Mn294.92、Mo386.41、Nb269.70、Ni361.93、Ti336.12、W209.47	1～5
钽	铝、钙、铬、铜、铁、镁、锰、钼、铌、镍、铅、锡、钛	以硝酸、氢氟酸分解试样，用标准加入法，以多道、扫描结合光谱仪 ICP－AES 求出钽中杂质含量，并以 Q 系数法校正分析结果	1～5
铌	铬、铜、钨、镍、硅、铁、钽、钼、钛、锆、铝、铅	试样以氢氟酸、硝酸溶解，以酒石酸为介质，采用标准加入法以 ICP－AES 法测定铌中 12 个杂质元素。分析线（nm）：Cr205.55、Cu223.00、W224.87、Ni 231.60、Si 252.85、Fe 273.95、Ta 263.55、Mo 281.61、Ti 337.26、Zr 349.62、Al 394.40、Pb405.78	0.6～5.4 Pb：15
钽、铌	钡、钙、铁、镁、锰、钇、镧、硼、镉、钴、铬、铜、铪、钼、钛、钠、铌、锶、锆、钽	试样以氢氟酸、硝酸在微波炉内分解，于红外灯下烘至近干，加水、氢氟酸溶解，以二安替比林甲烷（DAM）—二氯乙烷萃取试样溶液，弃去有机相，水相以 ICP－AES 测定杂质元素	1～5
钽	铁、镍、铬、铌、钛、锰、铜、镁、铝、钙	试样以氢氟酸、硝酸分解，通过阴离子交换树脂吸附钽，流出液加硫酸加热使冒白烟，加入酒石酸和水溶解盐类，ICP－AES 法测定	1～10
钽酸锂	钙、镁、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉	试样加入氢氟酸、硝酸微波分解，在铂坩埚中蒸至近干，加水和氢氟酸溶解，加酒石酸定容，通过阳离子交换树脂，洗脱液定容，以 ICP－AES 法测定	1～5
铌酸锂	钙、镁、钒、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铬	试样以氢氟酸、硝酸微波分解，在铂坩埚中蒸至近干，成湿盐状，加水溶解，通过阳离子交换树脂，洗脱液定容，以 ICP－AES 法测定杂质元素	1～5
高纯氧化铌	铋、钙、钴、铜、铁、钾、镁、钒、镍、锰、铅	试样以氢氟酸、硝酸微波分解，以阳离子交换树脂分离除去基体铌，用氢氟酸做淋洗液，最后以 3 mol/L 盐酸洗脱液定容，在此介质下以 ICP－AES 法测定	0.5～5
碳化钽、氮化钽	钙、镁、锰、钴、铬、钨、锆、钛、铌、铁	碳化钽试样置于高压容器的聚四氟乙烯坩埚中，加入氢氟酸、硝酸和双氧水于180℃加压溶解；氮化钽试样置于同样容器中加入硝酸、双氧水于 160℃，加压溶解，冷却后，再加入硼酸和硝酸以防止金属离子水解。以 ICP－AES 方法测定，分析线（nm）：Ca 393.36、Co 228.61、Cr 267.71、W 209.47、Fe 239.56、Mg 279.55、Mn 294.92、Nb 332.54、Ti 336.12、Zr 339.19	W 8.9 其它：0.1－5
氟钽酸钾	铝、钙、铜、铁、锰、镁、钼、铌、镍、钛、钨、硅	试样用硝酸加热分解，并滴加少许氢氟酸至分解完全，再加入酒石酸-硼酸混合溶液，定容。在标准溶液中加入与试样中等量的钽液作基体匹配，以 ICP－AES 方法测定	1～5

1.7　电感耦合等离子体质谱分析

电感耦合等离子体质谱法（ICP－MS）是痕量元素及同位素的重要分析方法，正逐步成为现代化学实验室的常规分析手段。ICP－MS 主要由 ICP 离子源和质谱分析器组成。溶液试样经由电子制冷雾化器引入 ICP 源，试样中绝大部分金属原子在 ICP 高温炬中被离解成单价离子，该离子以超声速度通过双锥接口进入质谱仪的真空系统，由离子镜将离子聚焦，再进入四极杆离子分离系统，按质/荷比依次分开，并按顺序进入离子检测器，据电流信号模拟判断出离子量，依校准曲线得出待测元素的含量。ICP－MS 的钽铌及其化合物分析应用见表 10.6-5。ICP－MS 同 GFAAS、ICP－AES 相比，检定限低，详见表 10.6-6。

从分析能力看，ICP－MS 比 GFAAS、ICP－AES 强，

表 10.6-5　ICP－MS 分析钽铌及其化合物

试样	分析元素	分析方法	测定范围/$\mu g \cdot g^{-1}$
高纯钽（铌）氧化物	钛、钒、铬等 19 个元素	试样经氢氟酸、硝酸微波溶解，以 Ga 、In、Rh 为内标校正基体效应，检测元素质量数为：^{49}Ti ^{51}V ^{53}Cr ^{55}Mn ^{59}Co ^{60}Ni ^{63}Cu ^{75}As ^{82}Se ^{88}Sr ^{97}Mo ^{114}Cd ^{118}Sn ^{123}Sb ^{136}Ba ^{177}Hf ^{184}W ^{208}Pb ^{209}Bi；检定限 0.005～0.2 μg/g，回收率 87%～110%	0.01～0.4
钽	锂、钠、镁等 16 个元素	以氢氟酸、硝酸分解试样，溶液经阳离子交换柱将主体钽分离，杂质元素的洗脱液进入流动注射系统，以常规雾化器导入 ICP－MS，待测元素的质量数为：^{7}Li ^{23}Na ^{24}Mg ^{55}Mn ^{59}Co ^{63}Cu ^{66}Zn ^{69}Ga ^{85}Rb ^{88}Sr ^{111}Cd ^{115}In ^{138}Ba ^{205}Tl ^{208}Pb ^{209}Bi	0.03～6 ng/g

续表 10.6-5

试样	分析元素	分析方法	测定范围/μg·g⁻¹
钽	铍、铝、钛等11个元素	试样以氢氟酸、硝酸分解后，溶液通过阴离子交换柱，吸附分离主体钽，流出液中待测元素以ICP-MS测定，质量数为：^{9}Be ^{48}Ti ^{95}Mo ^{120}Sn ^{232}Th ^{238}U 在ng/g水平，其他^{27}Al ^{53}Cr ^{60}Ni ^{93}Nb 等	下限 $10^{-3}\sim1$

表 10.6-6　ICP-AES①、GFAAS②与ICP-MS②检出限比较/μg·g⁻¹

元素	ICP-AES	GFAAS	ICP-MS	元素	ICP-AES	GFAAS	ICP-MS
Ag	0.5	0.01	0.000 09	Mn	0.01	0.02	0.000 2
Al	1.0	0.08	0.000 04	Mo	0.05	0.24	0.000 3
As	5.0	0.016	0.002	Na	0.2	0.001	0.000 04
Au	1.4	0.24	0.000 2	Ni	1.3	0.4	0.000 1
B	0.07	50	0.004	P	7.0	100	0.002
Ba	0.04	0.08	0.000 4	Pb	3.0	0.08	0.000 3
Be	0.05	0.02	0.000 2	S	9.0	—	0.01
Bi	3.0	0.08	0.000 1	Sb	2.0	0.016	0.000 6
Ca	0.01	0.02	0.000 5	Se	5.0	0.016	0.02
Cd	0.3	0.004	0.000 4	Si	1.7	0.01	0.2
Ce	2.0	—	0.000 1	Sr	0.01	0.04	0.000 06
Co	0.5	0.16	0.000 3	Ti	0.13	0.8	0.004
Cr	0.5	0.08	0.000 08	Tl	5.0	0.08	0.000 05
Cu	0.6	0.08	0.000 02	V	0.4	0.8	0.000 7
Fe	0.4	0.06	0.000 3	W	3.0	—	0.000 3
K	0.5	0.002	0.000 2	Zn	0.3	0.006	0.001
Li	0.1	0.002	0.000 01	Zr	0.3	240	0.000 08
Mg	0.01						

① 来自VARIAN公司。
② 来自AGILENT公司。

ICP-MS同时可测数十个元素，其线性范围比较宽，ICP-MS为8个数量级、GFAAS为2个数量级、ICP-AES为5个数量级。ICP-MS的不足是耐酸能力比GFAAS、ICP-AES差，ICP-AES可分析含溶质达10%的溶液，而ICP-MS可分析的溶液中溶质含量在0.2%左右，即应稀释更高的倍数，再换算成固体试样中的杂质元素含量时，就失去了不少优势；另外，ICP-MS运行成本较高，对技术人员的要求高，进行方法研究的难度也比较大、耗时长。当然GFAAS的方法研究也需要相当熟练的技术。

1.8　辉光放电质谱分析

辉光放电质谱法（GDMS）是目前对导电材料直接进行痕量及超痕量元素分析的最有效手段。由于可以直接固体进样，被广泛用于包括钽铌在内的各种高纯金属及合金的分析。

辉光放电质谱仪由辉光放电离子源和质谱分析器两部分组成。辉光放电离子源（GD源）是利用惰性气体（一般为氩气）电离产生的离子在电场作用下，撞击试样表面使之产生溅射，溅射产生的试样原子扩散到等离子体中，在一系列复杂的碰撞过程中进一步离子化，利用阳极加速引出离子，被质谱分析器收集和检测。由于GD源中试样的原子化和离子化在不同区域进行，大大降低了基体效应，又因GD源不同元素的响应差异较小（一般在10倍以内），故灵敏度系数基本一致。GDMS测试动态线性范围很宽，约10个数量级。即使在没有标样的情况下，也能给出比较准确的分析结果，十分有利于超纯金属分析。美国热电公司的VG9000，采用反向双聚焦磁质谱仪，常规质量分辨率为4 000，最高可达10 000，可分析元素周期表中的绝大多数元素，典型元素检测限达0.01 μg/g，精度一般<1%。

同ICP-MS相比，GDMS灵敏度更高，并且省略了溶样过程，它可以直接分析粉末、金属、氧化物，特别是对板、带、丝材不经处理直接分析，避免了处理过程中的污染。同传统的分析方法，如X射线荧光法，原子发射光谱法相比，GDMS具有更低的检测限。正越来越多地用于超纯金属分析。采用VG9000测定高纯钽材中杂质元素的数据见表10.6-7。

表 10.6-7　GDMS测定钽中杂质元素数据①　μg·g⁻¹

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
Li	0.05	V	<0.001	Zr	<0.02	La	<0.001	W	2.3
Be	0.006	Cr	0.01	Nb	4.3	Ce	<0.001	Re	<0.005
B	<0.001	Mn	<0.001	Mo	1.3	Pr	<0.001	Os	<0.005
F	0.34	Fe	0.11	Ru	<0.01	Nd	<0.005	Ir	<0.01
Na	0.01	Co	<0.00 1	Rh	<0.001	Sm	<0.005	Pe	0.03

续表 10.6-7

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
Mg	0.03	Ni	0.009	Pd	<0.005	Eu	<0.005	Hg	<0.03
Al	1.6	Cu	0.03	Ag	<0.01	Gd	<0.005	Tl	<0.001
Si	1.4	Zn	<0.01	Cd	<0.05	Tb	<0.001	Pb	<0.005
P	0.08	Ga	0.07	Sn	<0.05	Dn	<0.005	Bi	<0.005
S	0.04	Ge	0.03	Sb	<0.01	Ho	<0.001	Th	<0.001
Cl	0.07	As	<0.01	In	<0.005	Er	<0.005	U	<0.001
K	<0.1	Br	<0.02	Te	<0.04	Tm	<0.001		
Ca	0.19	Se	<0.05	I	<0.001	Yb	<0.005		
Sc	<0.001	Rb	<0.005	Cs	0.008	Lu	<0.001		
Ti	0.009	Y	0.005	Ba	<0.001	Hf	<0.08		

① 数据引自上海硅酸盐研究所测试报告。

1.9 气体元素测定

钽、铌金属及合金中的气体杂质有氧、氢、氮等，而碳和硫因其在金属中的行为与分析方法和其他气体有诸多相似之处，所以在分析化学中常常被列入“金属中气体”。气体在金属中存在的形态主要是金属表面吸附的分子态气体、水以及和金属作用生成的氧化物、氢化物、氮化物和碳化物等固溶体。

测定气体的方法有真空熔化法、真空热抽取法、惰性气氛熔化法、凯氏法、高频感应加热－红外吸收法、管式电阻炉加热－库仑法、中子活化法、光谱法和质谱法等。材料科学的发展推动了分析仪器的不断更新换代，更先进、更可靠和更灵敏的方法不断出现，例如惰性气氛熔化－红外吸收法或热导法、高频感应加热红外吸收法等方法逐步替代真空熔化和真空热抽取法。国内使用比较多的气体分析仪器有美国LECO公司、日本HORIBA公司、德国Leybold－Heraeus公司和ELTRA公司生产的各种型号的仪器；国内气体分析仪器厂家（如上海德凯仪器公司、北京钢铁研究总院、北京分析仪器厂及无锡高速仪器厂等）也生产各种适合用户要求的气体分析仪器。目前分析仪器自动化程度越来越高，测试条件的设置和选择越来越方便，对一般分析工作者并无困难。但是，仪器校准和空白值的降低两个技术问题是值得关注的。

（1）仪器校准

比较先进的气体分析仪器，自动化程度和分析灵敏度都很高，但这些仪器大部分都采用相对分析方法，它建立在待测气体的信号值与该气体含量已知的信号值相比较的基础上，仪器测试的准确度依赖于标准物质的校准。校准的方法主要有三种。

1）气标校准　因绝大部分气体分析仪器都设有气标校准的功能，操作比较方便，要注意的是：所选用的气标应得到国家计量认证，并具有成分证书。气体的含量范围应与待测气体含量相一致，常用气标有 H_2、CO_2+SO_2、CO_2+N_2+Ar 等，和标准试样（CRM）校准相比，气标校准避免了熔样引起的空白误差，但不能校准分析程序的全过程。

2）标样校准　采用与待测试样材质相同、待测气体含量相近的认可标样（CRM）校准，该方法可以补偿包括气体释放和吸附引起的系统误差。此方法操作简便，常被某些国际标准化组织推荐。但合适的标准试样往往难以获得，这时应通过实验，选择材料性能和含量与待测试样尽可能相近的标准试样。还可选择分析原理不同的其他权威方法作对比来校准仪器。

3）纯物质校准　以高纯物质校准仪器和方法，在国际上经常被采用。例如：以 Na_2CO_3、$BaCO_3$、和 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 来校准碳分析；以 $BaSO_4$ 或硫磺校准硫分析；以 Ta_2O_5、Nb_2O_5 校准氧分析；以TiN校准氮分析。要注意这些物质的纯度必须得到国家或行业确认并有含量证书，称量天平至少应精确到0.01 mg。

另外还可以选择分析原理不同的其他权威分析方法作试样对比测试，用以校准仪器。

（2）降低空白值

空白值的高低及稳定性对于气体分析，特别是对低含量气体分析尤为重要，它决定了测定下限及分析误差。空白值的来源主要是载气（Ar、He）或 O_2、试剂、坩埚、助溶剂（如镍兰、铁粉、钨锡粉）及检测系统。降低空白的主要方法有：选择高纯气体（O_2、Ar、He）并经过充分净化，使系统空白降到 $<0.1\ \mu g$；选择空白值低的并经过处理的坩埚，如陶瓷坩埚在1 100℃下灼烧4 h或1 300℃下通氧气灼烧不少于15 min；也有人采用预先以助溶剂熔融打底或给坩埚渗涂金属的方法；助溶剂空白值应满足 $<1.5\ \mu g/g$，操作中助溶剂加入量应保持相同，空白值的设置和扣除应按仪器的技术要求正确进行。

1.9.1 氧测定

在惰性气氛下，石墨坩埚中的试样与助溶剂高温熔化，试样中氧和过量的碳生成CO和少量 CO_2，CO经稀土氧化铜氧化为 CO_2，再由载气（Ar）将其带入红外检测器，试样信号值和标样信号值相比较后，得出试样的氧含量。反应式为：

$$Ta(Nb)_2O_5 + 7C \longrightarrow 2Ta(Nb)C + 5CO$$

校准标样可采用行业认可的国产钽铌中氧标样，也可用美国NBS或相当的钢标样（注意：高比容钽粉因其比表面积大，易吸氧和水，不宜作标样），试样称量0.05～0.15 g，空白值不大于3 μg，锡箔包样镍兰做助熔剂，助熔剂应以清洗剂仔细清洗，清洗剂是由75 mL乙醋酸、25 mL乙硝酸和2 mL乙盐酸混合而成，再以纯水和无水乙醇洗净、吹干；锡箔以丙酮察洗干净，镍熔剂的量至少是试样量的8倍，以有效降低熔点，加速气体析出。方法适用范围：0.005%～0.5%。

1.9.2 氢测定

试样在惰性气氛下加热，释放出 H_2、CO、N_2 等，其中CO经舒茨试剂氧化为 CO_2 被碱石棉吸收，H_2、N_2 随着载气通过分子筛后带入热导检测器，测定氢含量。由于钽铌中氢热提取比较容易，浴料为锡或不加浴，以钛中氢或钢中氢标样校准仪器，称样量0.02～0.15 g，由于钽铌板棒材中氢含量一般在1 μg/g左右，所以降低空白是关键，应选择低氢的坩埚（坩埚可以在400℃电炉上烘烤，随烘随用），低氢的锡箔、锡片。试样最好经过化学处理，去掉表面污染物。

1.9.3 氮测定

氮的测定普遍采用的是凯氏蒸馏-吸光光度法。该方法的要点是：钽试样经酸溶解，氮转化为铵盐，加入强碱溶液蒸馏，流出液吸收于硫酸溶液中，用奈斯勒试剂显色后于分

光光度计420 nm处测其吸光度，计算氮含量，方法适用范围：0.001%～0.02%的氮。本方法应注意降低空白值，使其不大于0.5 μg并保持稳定。目前国外制定的标准方法均采用此法。铌中氮也可采用蒸馏法：硼酸吸收，甲基红-甲基蓝做指示剂，盐酸滴定，方法适用范围：0.02%～0.2%。同时，国内外气体分析人员亦研究了以惰气熔化法测定难熔金属中氮，使用仪器多为氧氮联测仪，石墨坩埚经高温脱气后，试样经热分解，其中氧、氮和氢气以CO、N_2和H_2由载气带入红外检测器，先检测CO后，气体再进入氧化铜炉，使CO成为CO_2、H_2成为H_2O，分别经脱CO_2剂和脱水剂，除去CO_2和水，以热电导检测器检测氮，提取氮的反应式：

$$2Ta(Nb)N + 2C \longrightarrow 2Ta(Nb)C + N_2$$

高温下固溶态氮化物被碳还原，形成碳化物和氮。但是氮化物分解困难，测试结果的准确性主要取决于氮化物转化为碳化物的完全程度，条件是要有足够的高温，碳与氮化物能够充分地大面积接触。该反应对铌中氮，在镍浴和碳粒下，或在铂镍浴下，氮提取率高，分析结果准确。对于有着很大比表面积的高比容钽粉，称量在0.09～0.15 g，氮的提取率也比较高。对于钽板、棒材，上述反应进行比较缓慢，可采用0.1 g称样量，钢标校准，标准坩埚，加热时间不少于35 s，加热电流950 A，锡箔包样篮作浴并在坩埚中加石墨粉等条件。应注意试样状态不同，有分析结果偏低的可能。

1.9.4 碳硫测定

钽铌及其合金中碳硫分析，早期主要是采用电阻炉加热燃烧滴定法，电导法和库仑法等。现在高频加热燃烧红外线吸收法被广泛采用，该方法要点是在氧气流中以高频加热燃烧有助溶剂存在的试样，所生成的CO_2随氧气流顺序进入硫和碳红外线吸收池，进行测量，由碳硫校准曲线分别求得试样中的碳和硫的含量。校准曲线的制定，可以用纯物质，也可用数个含量不同的认可标样（CRM）。对低含量碳硫的测定选择合适的美国NBS或LECO标样为宜，国内低碳硫标样可选择武汉钢铁公司技术中心制备的低碳钢标样。称样量0.3～0.5 g，加入1.3～1.7 g钨－锡粉助溶剂，若能得到含碳小于0.000 5%的铜助溶剂，加入0.3 g铜，可减少由坩埚内散发的灰尘，但铜的加入对硫的释放不利。高频燃烧红外法测定钽铌及其合金中的碳硫，下限为0.000 5%的碳和0.000 3%的硫。在硫的测定中要注意抑制SO_3的生成，解决方法可采用在氧气中加入适量的氩气或在助溶剂中加入适量的V_2O_5或ZnO。

碳化钽（或碳化铌）中总碳的测定：早期方法是在高温氧气流中，碳氧化成二氧化碳，以烧碱石棉吸收重量法或气体容量法测定，目前多采用高频燃烧－红外吸收法，以高含量碳通道测定，校准标样为国产碳化钨标样或美国LECO公司相应的标样。

碳化钽（或碳化铌）中游离碳的测定：试样以HF并缓慢滴加HNO_3分解，用精制石棉过滤（注意不使穿漏），热水洗数次，取下石棉连同滤渣，在130℃烘干15 min，再以高频燃烧－红外吸收法测定。

氟钽酸钾中碳硫的分析：美国LECO公司和日本昭和キャボットスーパーメタル（株）测定氟钽酸钾中碳，采用高频感应加热-红外线吸收法（美国LECO CS244）测定，以钢标校准仪器，称样量0.1 g，以钨锡粉和纯铁屑为助熔剂，在加热炉和红外检测器之间安装专用氟/氯捕集器，以吸收试样高温时产生的大量氟，测定下限0.002%左右，但结果波动较大。日本某公司以X射线荧光分析仪测定氟钽酸钾中硫，测定下限为0.000 5%。国内钽铌分析工作者在氟钽酸钾中碳硫分析方面做了很多工作，多数以管状电阻炉加热，除氟后以红外吸收法或电导法测定碳，除氟的措施主要是：铝箔包试样、磷酸-硼酸混合液或固体吸附剂低温除氟，本文作者提出的将离子色谱法应用于测定氟钽酸钾中硫酸根，是一条新的有效途径。

气体的其他分析方法有活化法等。活化分析的原理：核粒子轰击靶材蜕变成放射性核素，依据该核素辐射出射线的种类、强度及半衰期来进行气体的定量分析，例如：用快中子（14MeV）产生的$^{16}O(n,p)^{16}N$反应测定铌中微量氧，利用能量3MeV的重氢测定钽中的碳、氮和氧等，测定下限为10^{-5}数量级。活化法因其复杂和昂贵的设备限制了它的广泛应用。此外，光谱法和质谱法在钽铌气体分析中也都有应用，但是这些方法在检测能力、速度、成本及设备操作的复杂程度上都存在某些困难，未成为钽铌及其他难熔金属的常规分析方法。

2 性能检测

2.1 物理性能检测

物理性能测试是对材料固有属性的测试。对于钽铌型材、钽粉、铌粉及其化合物，按其应用领域及使用条件的不同，规定了不同的物理性能检测项目，部分项目是常规检验，另一部分项目是服务于新材料的开发研究，是为了解和分析功能材料特性的内在联系和机理而开展的。例如，电解电容器用钽粉、铌粉，在物理性能方面必须达到一定的标准要求：这种粉末应当具有良好的流动性和合适的松装密度，以便在自动成型机成型时，能迅速并均匀地注入压模的孔腔内，并使之具有一定的压块强度，合适的松装密度有利于保证一定的压制密度和压制块的后序质量。常规检验还规定了粉末的平均粒径、颗粒的粒度分布、比表面积、粉末及烧结块的孔隙度要求。粉末的费氏粒径小、比表面积大，阳极块的比容高；但细粉的比例太大，流动性差，压块强度低、孔隙小；粉末的粒度分布情况对烧结块的组织结构和比容也有影响，当粒度分布服从正态分布时，其性能得到优化。

2.1.1 粉末流动性指数测定——标准漏斗法

方法摘要：以50 g金属钽粉（或铌粉）自由流过孔径为2.5 mm的标准漏斗所需要的时间来表示流动性指数。方法校准：将粒度小于106 μm的金刚砂按规定的测试方法试验，得到流动性为40±0.5 s/50 g时，可进行试样测试。

2.1.2 粉末松装密度测定——漏斗法

方法要点：粉末从漏斗孔按一定高度自由落下并充满一定容积的圆柱形杯中，在松装状态下以单位体积粉末的质量表示粉末的松装密度。

2.1.3 粉末粒径测定——费氏法

方法摘要：费氏法属于空气透过法。由于粉末试样层的气体透过能力与粉末的比表面有关，可藉以求出粉末的比表面，由此可换算出体积比表面积、平均直径（表示粒径）。本方法采用的仪器为费氏（FSSS）粉末粒度测定仪，它将粒度表达式计算图表化，绘制成粒度数板，按仪器操作方法测定粉末粒度。费氏法测定的是外比表面积，代表的是单颗粒或二次颗粒的粒度，用该方法重现性好，有代表性。该方法是钽粉、铌粉、碳化钽（铌）粉粒径常规测试方法。

2.1.4 粒度分布测定

粉末体是一个分散颗粒体系，该体系由大小不等的颗粒组成，粒径的频率分布及积累分布称为粒度分布。根据不同的粒径范围有多种测定方法，常见的方法有以下几种。

1）筛分法　是最传统的粒度分析方法，目前最细的标准筛可做到500目。

2）显微镜法　一种直观的测量粒子直径的方法，可以

观察粒子形貌，适合于球形化的颗粒，对不规则颗粒，测量误差较大，本方法测量范围 1～500 μm。

3）沉降法 是利用颗粒在力的作用下，沉降速度与粒子大小的对应关系建立的，但由于测量速度慢、重现性差，已不常用。

4）电子传感器法 是基于一定体积内电解液的电阻值，因颗粒引入发生变化，其变化大小与引入颗粒的大小成函数关系。本方法速度快、精度高，测量范围 0.4～200 μm。

5）激光衍射法 本方法的原理是以激光（单一波长）为光源照射悬浮于介质中的颗粒，产生衍射光，因颗粒大小不同产生衍射光的角度与强度不同，众多颗粒产生的相互迭加的衍射光环，包含了粒度分布的信息，可利用数学和光学理论计算出粒度分布、平均粒径及比表面积。它是目前应用广泛的方法，测量范围 0.03～4 000 μm，选择合适的颗粒分散剂，消除假颗粒是一项重要工作。但该方法对纤维状及片状粉末误差较大。

由于各种测量方法原理不同，适用的粒度范围及粒形也不同。对钽、铌及其化合物粉末应选择合适的方法和仪器，并注意选择合适的粒子分散剂。

2.1.5 扫描电子显微分析

扫描电子显微镜（SEM）是材料科学领域内被广泛应用的测试手段。其基本原理是：由电子枪发射电子，经聚焦和加速电压作用，会聚成细电子束并扫描轰击试样表面，激发出各种电子和光子信息，其中由试样表面（5～10 nm 深度内）激发出来的二次电子对微区表面的几何形状十分敏感，电子束入射试样表面的角度和相对位置不同，二次电子的产率不同，接受器将二次电子信号收集和放大，在显像管上逐点成像，显现出明暗亮度不同，试样表面的特征按顺序成比例的转换成视频信号和图像，从而在荧光屏上观察到试样表面的形貌特征。扫描电子显微镜用于钽粉、铌粉及其化合物粉末的形貌分析，是方便、直观和有效的观察手段。采用热钨丝电子源，分辨率为 3.0 nm 的 SEM，在加速电压 20 kV，放大倍数为 1～2 万倍的条件下，观察比容为 70 kμF·V/g 及其以下的钽粉和铌粉，可得到清晰明亮和立体感强的形貌图像。对于导电性差的钽、铌氧化物粉末，可采用对其表面溅射镀金膜的方法（膜厚 3～10 nm）进行形貌观察，但是粉末表面的细节可能由于导电膜的覆盖而难以观察。对于更细的粉末，如比容超过 80 kμF·V/g 的钽粉和铌粉，宜采用场发射电子源的扫描电子显微镜分析，该电子源的亮度比热钨丝电子源大 10^3～10^4 倍，电子束斑直径 10 nm，分辨率达到十分之几纳米，可以得到高清晰度钽、铌粉末的形貌图像。值得注意的是，为了得到重迭颗粒清晰而富有立体感的图像，则希望 SEM 有较大的景深，而根据 SEM 的景深、扫描图像分辨率及电子束发射角之间的关系，增加景深必须减小放大倍数或减小发射角，而发射角的减小是靠电子透镜组光栏孔径的缩小得到的，这实际上降低了电子束的有效利用率，使图像质量下降。

2.1.6 金属粉末表面积测定

粉末比表面积是指 1 g 试样的全表面积（包括外表面积及开孔内表面积之和）。测比表面积有多种方法，气体低温吸附法（BET 法）为标准分析法，其原理是：试样在低温氮气体系中颗粒表面发生物理吸附，吸附平衡时测量平衡吸附压力和粉末表面吸附氮气的体积，由 BET 公式计算单分子层吸附体积 V_m、再由氮气分子截面积即可求出试样的比表面积。BET 公式如下：

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}=\frac{C-1}{V_m C}\times\frac{p}{p_0}+\frac{1}{V_m C}$$

式中，p 为吸附平衡时氮气的压力；p_0 为吸附氮气的饱和蒸气压；V 为被吸附氮气的体积；V_m 为单分子层氮吸附体积；C 为与吸附热和冷凝有关的常数。

对大多数固体表面吸附，$C \gg 1$，则上式简化为 $V_m=(1-p/p_0)V$。实验时，可在 $p/p_0=0.05\sim0.35$ 范围内测出氮气吸附量 V 及相应平衡压 p。气体吸附量的测定有容量法、质量法、单点吸附法及流动色谱法等。连续流动色谱法是简便、快速且灵敏度高的方法，它以氮气为吸附气体，氦气为载气，流经试样，以热导池检测吸附和解析两过程的气体热传导系数，得出氮气的量以计算比表面积。钽粉和铌粉 BET 比表面积的测试采用美国微晶粒测试公司的 ASAP2010CE 氮系列比表面积测定仪或美国 BUANTACHROME 公司生产的 MONOSORB 表面分析仪来测定。另外，由于颗粒表面能量分布不均匀，在晶界及裂纹尖端吸附较强，一些突起处吸收较弱，使吸附不均匀导致误差。

2.1.7 孔隙度测定

烧结钽（或铌）阳极体的孔隙度，反映了钽粉的凝聚度；团化颗粒的粒度分布及烧结体的总比表面积，反映了钽阳极烧结体的比容大小。因此烧结体孔隙度的测试成为了解、探讨电容器级钽粉和铌粉性能的重要手段。对于钽（或铌）粉烧结体孔隙度的测试主要采用汞压入法，该方法利用汞对固体表面的不浸润性，克服毛细管的阻力，以一定的压力把汞压入烧结体的孔隙中。操作时，将试样置于膨胀计中，按说明书放入仪器，使真空度抽至 1.33 Pa 或 0.013 Pa 以下，向膨胀计充汞，加压、通大气，继续对汞加压，直至小的孔隙也充满汞。从而得到汞的压入量与相应压强的关系曲线，再由此得出开口孔径的分布。采用美国微晶粒测试公司生产的 AUTOPOREⅢ9400 型孔隙测试仪，测定钽粉、铌粉烧结块的孔径分布、比表面积、孔隙度及密度等可得到满意的结果。该方法测定范围宽，结果重复性好，数据处理快捷，操作方便。

2.1.8 钽铌型材晶粒度检测

钽铌及其合金有锭材、丝材、管棒材、板带箔材及其制品。

钽及钽合金锭材通常是通过电子束真空熔炼（EB）、电弧炉真空重熔（VAR）或粉末冶金真空垂熔烧结而成，晶粒度较大，EB、VAR 锭一般为长的柱状晶，通常横向晶粒度约在 10～50 mm 之间，而粉末冶金锭晶粒通常为等轴晶，晶粒度通常在 10 mm 以下，可以直接从锭材上取横向或纵向剖切试样，打磨、抛光后用混合酸进行腐蚀，肉眼可以直接观察，也可以用大座机、普通照相机、数码相机进行拍照，直接测量晶粒平均截距、平均直径或用标准图谱对比得到晶粒度数值与级别。铌及其合金锭材通常是通过电子束真空熔炼（EB）、电弧炉真空重熔（VAR），测试方法同钽及其合金锭材。

拉拔钽丝、铌丝及合金丝材退火后属于等轴晶粒材料，可以采用比较法评定晶粒度。比较法是通过晶粒形貌图与标准评级图的形貌进行比较来评级，操作程序如下：将试样，如钽丝置于镶嵌机的模腔内，加入电玉粉，启动镶嵌机，制成模块，以砂纸打磨出钽丝的纵断面或横断面，用粗细几种规格的金相砂纸磨光，抛光；以混合酸腐蚀试样晶界；金相显微镜观测，使用与标准评级图相同的放大倍数，通过显微镜投影图或代表性视场显微照片与相应标准图直接比较，选取和标准图最接近的级别，记录结果，当晶粒度超过标准图的级别范围，或放大倍数不能满足要求时，可改变放大指数为 M，再和标准图（放大倍数 M_b）比较，评出晶粒度级别指数 G'，其显微晶粒度级别指数 G 为：

$$G=G'+6.643\,9\lg(M/M_b)$$

其他放大倍数下评定晶粒度级别可查相应的显微晶粒度级别指数对应表。

钽铌及其合金管棒材、板带材及其制品可以根据所取试

样大小进行直接制样或镶嵌后制样，晶粒测定方法同钽丝、铌丝及合金丝材。

通常晶粒度表示方法有晶粒级别指数、平均截距、晶粒平均直径。

2.2　力学性能检测

不同用户、不同钽铌及其合金产品有不同的力学性能要求，生产商必须按照用户的要求提供相应质量品级的产品，当然也必须满足用户的其他明示的及隐含的技术要求。

2.2.1　硬度测试

钽铌及其合金锭材：有硬度要求时通常提供布氏硬度(HB)、洛氏硬度（HRB)、维氏硬度（HV)。

钽铌及其合金管、棒材：通常要求提供洛氏硬度、维氏硬度。

钽铌及其合金板、带、箔材：中厚板（美国 ASTM B标准规定4.76 mm以上的片状供货产品为中厚板）可以提供布氏、洛氏和维氏硬度，通常要求提供维氏、洛氏硬度；薄板或带材（0.13～4.76 mm厚以片状或带卷状供货）通常要求提供维氏硬度（HV)、洛氏硬度（HRB)。但是当进行洛氏硬度测试时，材料厚度及硬度不足以支持100 kg载荷而出现压穿或背面出现可见压痕时，则说明不能进行洛氏硬度测试，只能进行维氏硬度测试；厚度小于0.13 mm的箔材只能进行维氏硬度测试。

钽铌及合金丝材由于直径太小，只能进行维氏硬度测试。

洛氏硬度（HRB）测试方法：从锭材、厚板材、棒材基体上截取试样（依据硬度计测试平台大小，材料尺寸不大时，可以整体作为测试试样)，截取过程中不应改变材料原有性质，即不应产生氧化、变形硬化。试样形状为六方形或圆柱形，保持测试面与支撑面平行，为了保证测试数据的真实性，测试面最好要进行打磨并抛光，粗糙度小于0.8 μm或更小为好。将硬度计装上 HRB 硬度测试压头，更换并检查载荷砝码，使用有效的标准硬度块进行硬度校准，将制好的试样放置于已经调试好的硬度计试验台上，升起试样台接触压头加预载荷100 N，搬动主载荷扳手或按动主载荷按钮，加主载荷900 N，保持30～60 s，搬动主载荷扳手卸载，直接从读数盘上读出硬度值。落下试样台，移动试样，在新的测试位置重复以上步骤进行硬度测试。通常每个试样测试4点，第一点不作为有效数据，用其他三点有效数据作为测试报告数据，数据最后一位为估读，精确到小数点后一位。测试点位置有明显缺陷或试样打穿、背面出现压痕时所测数据无效。报告数据标记为 HRB××.×。

布氏硬度（HB）测试方法：从锭材、厚板材、棒材基体上截取试样（依据硬度计测试平台大小，材料尺寸不大时，可以整体作为测试试样)，截取过程中不应改变材料原有性质，即不应产生氧化、变形硬化。试样形状为六方形或圆柱形，保持测试面与支撑面平行，为了保证测试数据的真实性，测试面最好要进行打磨并抛光，粗糙度小于0.8 μm或更小为好。依据材料预期硬度范围或用户要求，从标准提供的表中选择 F/D^2，其中 F 为试验载荷，D 为钢或硬质合金压头直径，将硬度计装上选择好的硬度测试压头，设定载荷，使用有效的标准硬度块进行硬度校准，将制好的试样放置于已经调试好的硬度计试验台上，升起试样台距离压头1 mm左右，搬动载荷扳手或按动载荷按钮，加载荷，保持30～60 s，卸除载荷，用专用显微镜测试压痕直径，查硬度数据对照表，必要时可采用内插法求得硬度值。落下试样台，移动试样，在新的测试位置重复以上步骤进行硬度测试。通常每个试样测试4点，第一点不作为有效数据，用其他三点有效数据作为测试报告数据。测试点位置有明显缺陷或试样打穿、背面出现压痕时所测数据无效。报告数据标记为×××.×HBS（或 HBW）××/×××/××，其中前面×××.×表示测得硬度数值，后面第一××表示压头直径，第二×××表示载荷，最后××表示载荷保持时间。HBS为钢球压头，HBW为硬质合金压头。

参照方法标准有 GB231 金属布氏硬度试验方法以及 ASTM E10金属材料布氏硬度试验方法。

维氏硬度（HV）测试方法：取上下面平行并平整的试样，或取具有至少一个平面的小块材料加热镶嵌于胶木粉或塑料中，打磨并进行抛光待测试面，将硬度计装上HV硬度测试压头，设定载荷，使用有效的标准硬度块进行硬度校准，将制好的试样放置于已经调试好的硬度计试验台上，升起试样台距离压头1 mm左右，搬动载荷扳手或按动载荷按钮，加载荷，保持30～60 s，卸除载荷，将显微镜旋转过来，测试两对角线长度，取平均值，查硬度数据对照表，必要时可采用内插法求得硬度值。落下试样台，移动试样，在新的测试位置重复以上步骤进行硬度测试。通常每个试样测试4点，第一点不作为有效数据，用其他三点有效数据作为测试报告数据。测试点位置有明显缺陷或试样打穿、背面出现压痕时所测数据无效。报告数据标记为×××HV××/××，其中前面×××表示测得硬度数值，后面××表示所加载荷，最后面××表示载荷保持时间。理论上材料晶粒细小硬度均匀时，所测数值与所加载荷大小无关。

2.2.2　拉伸力学性能

钽铌及其合金锭材、棒材可以取横截面为圆形拉伸试样进行拉伸力学性能测试；板材、带材可以取横截面为长方形拉伸试样进行拉伸力学性能测试；丝材、小直径棒材、小直径管材（管材头部加塞头后可以直接夹持或管材头部夹扁后试验机可以夹持）采用原始截面拉伸试样进行拉伸力学性能测试；大直径薄壁管材采用截取弧形截面试样进行拉伸力学性能测试，大直径厚壁管材厚度足够取横截面为圆形拉伸试样时，取圆形拉伸试样进行拉伸力学性能测试，直径大小依据试验机吨位及拉伸夹具大小相对而定。

圆形试样中间工作段或标距长度通常为25 mm或50 mm（1 in或2 in)，直径大于8 mm以上的棒材或从锭材上截取的试棒，头部与工作段可以采用圆弧过渡，最小过渡圆弧半径不得小于5 mm，中间平行段直径尺寸通常为5 mm，不同试样直径公差为±0.1 mm，同一试样直径最大与最小差为0.02 mm，头部直径为8 mm或10 mm。直径小于8 mm的棒材可以采用原始截面拉伸试样，不再加工头部，但拉伸试样截取必须保证平直，试样标距长度通常为25 mm或50 mm（1 in或2 in)。客户或试验有特殊要求时，试样也可以采用其他标距长度。

长方形试样中间工作段或标距长度通常为25 mm或50 mm（1 in或2 in)，头部与工作段可以采用圆弧过渡，最小过渡圆弧半径不得小于5 mm，小试样宽度为6.3 mm,，标距长度为25 mm，大试样宽度为12.5 mm，标距长度为50 mm，大小试样头部宽度通常为工作段宽度的2倍。不同试样工作段宽度公差为±0.1 mm，同一试样宽度最大与最小差为0.02 mm。客户或试验有特殊要求时，试样也可以采用其他标距长度。

丝材、小直径棒材、小直径管材标距长度通常为25 mm或50 mm，客户或试验有特殊要求时也可以采用其他标距长度。

拉伸试验方法：

1）测量试样尺寸，记录、编号，在试样上进行标记，画出标距线；

2）设置试验速度，钽铌及其合金屈服前小试样拉伸速度为（0.003～0.007）×25.4 mm/min，大试样拉伸速度为

(0.003~0.007) ×50.8 mm/min；屈服后小试样拉伸速度为(0.02~0.05) ×25.4 mm/min，大试样拉伸速度为(0.02~0.05) ×50.8 mm/min；

3）根据试样情况选择安装合适量程的载荷传感器、引伸计和夹具；

4）对载荷和引伸计进行调零校准；

5）将试样安装在试验机夹具上，保证试样垂直居中；

6）根据试样情况加适当的预载荷，消除夹具系统的间隙后安装引伸计；

7）对引伸计进行调零；

8）启动试验机，进行试验数据的收集；

9）记录试验数据并进行分析处理。

2.2.3 工艺性能试验

对于有些钽铌及其合金产品如无缝管、焊接管、薄（箔）带材等，需要进行工艺性能试验。工艺性能试验有：扩口试验、反向展平试验、杯突试验、气压试验、水压试验。

1）扩口试验：取3截无缝管或焊接管，长径比通常小于2，用车床将管材两端平齐，并且保持管材不产生变形，测量、记录管材外部直径，在车床或试验机上，用60度圆锥体从管材一端缓慢顶入，观察直至管材边缘出现裂缝为止，测量扩展后的最大直径，则扩口率为：

$$扩口率 = (D_1 - D_0)/D_0 \times 100\%$$

D_1：扩展后的最大直径

D_0：扩展前的原始直径

重复进行其他试样试验，扩口率大于等于相关标准或用户要求时为合格。

2）反向展平试验：取3截焊接管，长径比通常小于2，轴向90°切割焊接缝两边的焊接管截面，取有焊缝的一半在压力机上压到平板为止，观察焊缝有无裂纹，无裂纹为合格，重复进行其他试样试验。

3）气压试验：将无缝管或焊接管装夹于管材气压试验机上，管材浸入外部水箱中，按照相关标准或用户要求，向管材内充入空气或其他气体，达到规定压力并保持压力（通常要求≥0.7 MPa，保压5 s以上），观察有无气泡从管材表面溢出，无溢出则表明管材不漏气。

4）水压试验：将无缝管或焊接管装夹于管材水压试验机上，按照相关标准或用户要求，向管材内高压充入水，达到规定压力并保持压力，在规定保压时间内，压力不下降，并且观察无水从管材表面溢出，则表明管材达到承压要求。

最小试验压力计算公式：

$$p = 2st/D$$

式中，p 为最小试验静水压，MPa；s 为最小屈服强度的75%，MPa；t 为平均管壁厚度，mm；D 为管材平均或公称外径，mm。

5）杯突试验 按照相关标准或杯突设备要求，取1~3块薄（箔）带材，将试样装在夹模与固定模之间，施转夹模夹紧试样，校准刻度盘零点，均匀而缓慢地施加压力于受冲击部分，至冲击部分开始产生破裂为止。在冲击过程中，冲头速度控制在5~20 mm/min，在接近破裂时，速度应降至最慢，材料产生裂纹时的刻度值即为杯深值。对于同一材料，至少应测量三个杯深值。

2.3 电性能检验

电性能检验是考核和评价电容器级钽粉和铌粉质量的主要方法之一，其测试结果集中体现了钽粉和铌粉制成钽、铌电容器的电性能水平。电性检验的项目一般包括比电容(C)、损耗（$\tan\delta$）、漏电流（DCL）、击穿电压（VB）及折丝试验等。检验工艺程序包括压制成型、阳极块烧结、赋能（氧化膜形成）和电性能测试。测试方法为国家标准GB/T 3137—1995钽粉电性能试验方法，或按有关协议规定进行测试。例如：某钽粉检验条件实例如下：

1）压制成型 压块直径3.0 mm，长度4.9 mm，粉重190.5 mg，压制密度5.5 g/cm^3；

2）烧结 1 335℃/10 min；

3）赋能 电解液0.6% H_3PO_4，83℃，电导率6 400 μS/cm，电流密度337.5 mA/g，电压（DC）30.0 V ± 0.03 V，恒压时间300 ± 0.5 min；

4）漏电流测试 施加电压21.0 ± 0.2 V，充电时间30 s或120 s，测试液10% H_3PO_4，21℃；

5）比电容、损耗测试 测试液18% H_2SO_4，21℃，偏压(DC) 2.5 V，频率120 Hz。

2.3.1 阳极块制备

钽粉或铌粉试样一般不加粘结剂，阳极引线为规定直径的钽丝或铌丝，压模及成型机都应满足标准要求。根据压制密度及粉末重量的规定调整压力及压块的高度，使压制密度的数值在允许范围内；引线埋入压块的深度为压块高度的二分之一。压块既要有一定的机械强度，又要保持粉末原有的粒形而不被破坏。

2.3.2 压块的真空烧结

压块放入专用钽或铌坩埚后整体置于烧结炉内，装入总量应符合烧结炉的设计要求，烧结炉的加热功率不低于25 kW，加热元件可采用钨丝（温度不低于2 300℃），也可采用钽片（温度不低于1 900℃），均温区的尺寸不小于ϕ80 mm × 70 mm，均温特性 ± 5℃，极限真空度为1×10^{-4} Pa，工作真空度不低于2.0×10^{-3} Pa（1 700℃），智能温控仪能设定升温程序，磁性调压器可无级调整电压，测温元件采用WRe5/WRe26热电偶，或其他热传感器。烧结温度可采用标准模块进行校正，在1 300~1 700℃范围内温度的偏差 ± 3℃。

压块的烧结是电性能检验中十分重要的环节。烧结的作用使压块吸附的气体得以解析，使易挥发杂质元素得以挥发，使引线钽丝和相邻的钽颗粒较好的连接，以增加钽丝的拔出强度并降低电容器的等效串联电阻（ESR），而超低的ESR对于超高比容的钽电容器尤为重要。由于粉末原子运动内力作用，在烧结中粉末表面能量得到释放，粉末的可塑性增强，颗粒间的接触面积增加，形成一定的凝聚，提高了烧结块的密度和强度。但是随着烧结温度的提高，颗粒结合力的增加导致阳极块孔隙度减少、多孔体的比表面积减少，最终导致比容下降。而较低的烧结温度虽有利于比容的提高却不利于烧结块中杂质的除去，杂质元素会使阳极块的漏电流增加、击穿电压降低。因此选择合适的烧结温度也是电性检验的主要条件之一。

2.3.3 阳极氧化膜形成（赋能）

钽和铌均属于阀金属，所以可通过电解的方法使烧结阳极块的表面（包括孔隙表面）形成无定形氧化膜。该氧化膜作为电解电容器的核心部分，其质量决定了整个电容器的性能。因此阳极氧化膜的形成工艺是电容器级钽粉和铌粉电性能检验的关键环节。

形成的主要设备有：电解电源——直流稳流稳压装置(5 A、500VDC)，稳压稳流的精度均优于 ± 0.5%，恒流恒压及运行时间可自行设置。恒流-恒压-停止，可预先设定参数，进行自动转换。形成用电解装置为不锈钢槽，并可自动控温（恒温精度 ± 2℃）。在形成过程中要始终保持槽内电解液的温度及电导率均匀和恒定，要使被形成的所有阳极块和阴极板的距离尽量靠近和一致。为了达到这个目的，电解槽以采用外加热耐酸泵提升循环流动式为宜。

阳极氧化膜的形成与电解液的类型、浓度、温度以及形

成电压、电流密度都有密切的关系。电解液选择依据：闪火电压高、抑制晶化能力强、电阻低、浸润性好、挥发低、黏度低、毒性低等诸因素。H_3PO_4 的闪火电压高且抑制晶化能力强，被认为是典型的钽阳极的形成液。在低压形成时选择 0.01%～0.1% H_3PO_4，在高压形成（如形成电压 200 V，额定电压 40 V）时可采用 0.01%～0.1% H_3PO_4 与乙二醇按 1∶1 或 1∶2（体积比）配成形成液。也可采用 0.1% H_3PO_4 与 50%乙二醇按 7∶1（体积比）配成形成液。使用乙二醇做形成液时，应在形成结束后将阳极块反复煮洗，以便清除阳极块孔隙中残留的乙二醇，避免对后续工艺造成不良影响。近年有人研究采用某些可离子化集团（如甲酸钾，磷酸二氢钾等）与丙三醇混合制成高温（150℃）下稳定的形成液，用以形成厚度无限制氧化膜的阳极块，该形成液适合耐高压的钽电容器用钽粉。形成液 H_3PO_4 一般选 0.01%～0.1%，其溶质的浓度对形成氧化膜的结构也有影响。对氧化铌薄膜来说，形成液浓度高，形成电压增加快，氧化膜成长速度加快，比容下降。

形成电压的选择应考虑到形成液的闪火电压等因素，一般为额定电压（工作电压）的数倍，如固体钽电容器可取 2～5 倍或更高。应注意形成电压愈高，形成时间愈长，产生晶化的可能性就愈大。特别是对铌阳极块，高形成电压比低形成电压下得到的铌氧化膜有更多的结构缺陷，在恒流升压至 120 V 时铌氧化膜开始出现微观晶化。

形成温度的确定。对于 H_3PO_4 和 H_2SO_4 来说，一般采用 60～90℃，对于有机形成液和低水（水含量 $<$ 0.1%）形成液可以在 110～150℃高温下形成。一般形成温度高时得到的氧化膜质量较好，但是温度过高容易引起氧化膜的晶化，使漏电流增加。当电容量保持不变时，形成电压 5～500 V，形成温度在 0～200℃范围内，形成电压与形成热力学温度之乘积为常数：

$$T_1 V_1 = T_2 V_2$$

式中，T_1、T_2 为电解液热力学温度，K；V_1、V_2 为形成电压，V。

阳极氧化膜的厚度正比于形成电压和形成液的热力学温度：

$$\delta_2 = \delta_1 \times V_2 \ (T_2/T_i)$$

式中，δ_1 为在温度 T_i（K）下每伏电压生成的氧化膜厚度，nm；T_2 为试验形成液的热力学温度，K；T_i 为形成液的某一热力学温度，K；V_2 为形成电压，V。

但该公式不适用于形成电压小于 3 V 及极薄的氧化膜。

形成电流密度的确定。根据法拉第定律，在电解中电流效率达到 100%时，在阳极氧化过程中形成氧化膜的总量与供给的总电量是成比例的。电流密度大形成氧化膜速度快，但电流密度过大会使阳极块发热，促使氧化膜晶化。低压形成，一般采用较大的电流密度，如 60～100 mA/g，形成速度慢，氧化膜质量能保证；高压形成一般采用低电流密度，如 35 mA/g，使阳极块发热缓慢，防止晶化；也可以采用分级形成的方法。

阳极氧化膜的形成是一个复杂的离子迁移过程，在阳极金属的界面上因电场作用氧离子和金属离子通过电子转移而结合生成氧化膜附于金属表面，形成过程继续进行，在已形成的氧化膜界面上，即金属-氧化膜界面与氧化膜-电解液界面，Ta^{5+} 离子向外侧迁移，O^{2-} 离子向内迁移，双方作相对移动，并在两个界面上生成新的氧化膜，由于 Ta^{5+} 离子向外侧迁移速率比 $PO_4{}^{3-}$ 离子向内的迁移速率小，所以在金属-氧化膜一侧形成的新氧化膜比氧化膜/电解液一侧多，用示踪原子法得知，在氧化膜/电解液界面有微量的电解质阴离子（如 $PO_4{}^{3-}$）进入氧化膜，并对氧化膜产生一定的保护作用。这种阳极氧化膜排列是无序的，称为无定形的结构。对钽电容器而言，因形成条件不同其氧化膜厚度一般在 0.03～1 μm 之间。阳极氧化膜介电常数大，化学稳定性好，但是当氧化膜上出现局部晶化现象时，漏电流急剧上升，损耗增大，闪火发生，使电容器介质击穿而失效。为了克服氧化膜的晶化，除了提高钽、铌的纯度减少外来夹杂，杜绝结晶根源，保证阳极块光洁完整外，优化形成电压、形成温度和电流密度，特别是选择合适的电解液及合适的添加剂（如柠檬酸），都可以有效抑制氧化膜的晶化发生。

2.3.4　电性能测试（湿式测量）

性能良好完全满足技术要求的测量仪器是保证检验质量的必备条件，因此仪器的选择和校准是至关重要的，应选择数字化的、微机控制的自动测试仪。国产较好的测试仪有容量测试仪和漏电流测试仪（如常州、泉州出产的）；进口较好的测试仪有美国 HP4284A 高精密 LCR 表，可测容量、损耗、有效电阻及电导等，精度 0.05%，频率 20 Hz～1 MHz 连续可调，测量范围：电容量 0.01 fF～9.9 F、损耗因数 10^{-6}～9.99；HP4339B 高阻抗仪，测量电压 0.1～1 000 V，可测器件的漏电流和阻抗范围 60 fA～100 μA 和 10^3～10^{15} Ω；并配置必要的夹具和配线，以满足仪器测量要求。测试杯应使阳极块与阴极板的距离尽量小，阴极板应有足够大的表面积，可采用镀铂黑的银电极。测试时阳极块应完全浸没在测试液中，但不能淹没阳极引线。电容量计算公式：

$$C_g = CV/W$$

式中，C_g 为质量比容，μF·V/g；C 为阳极块实测电容量，μF；V 为形成电压，V；W 为阳极块质量，g。

漏电流 K 值计算公式：

$$K = I/CV$$

式中，K 为阳极块实测漏电流，μA/（μF·V）；I 为阳极块实测漏电流，μA；C 为阳极块实测电容量，μF；V 为形成电压，V。

2.3.5　击穿电压测试

在阳极氧化膜形成过程中，保持电流密度不变升高赋能电压，氧化膜逐渐增厚，继续升压，直至发现钽、铌赋能块变色和产生气泡呈流线形放出，记下当时的电压值；也可以在赋能电压取样器上接电位记录仪，当记录指针显示的电压突然下降时，记下当时电压值。这两种即时记录的电压值即为击穿电压。

编写：田孔泉（宁夏东方有色金属集团有限公司）
王学泽（宁夏东方有色金属集团有限公司）
陈文明（宁夏东方有色金属集团有限公司）

参考文献

1 王肇信，幸良佐，曾芳屏. 钽铌冶金学. 稀有金属学会钽铌冶金专业委员会，1998

2 Int . symposium on Ta & Nb proceedings，41st TIC . San Francisco，Oct . 22nd ~ 25th 2000：103 ~ 111

3 The Economics of Niobium . 8th Edition . London：Roskill Information Services Ltd，1998

4 中国工程院. 工程科技与发展战略咨询报告集. 2002：131

5 The Economics of Tantalum . 7th Edition . London：Roskill Information Services Ltd，1999

6 《有色金属进展》（第五卷）. 稀有金属和贵金属第四册"钽铌". 中南工业大学出版社，1994

7 The Economics of Tantalum . 8th Edition . London：Roskill Information Services Ltd，2002

8 The Economics of Niobium . 9th Edition . London：Roskill Information Services Ltd，2002

9 CARTS - Europe，Laurent France，2002

10 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册：下册. 北京：冶金工业出版社，1995

11 A . B . ЕлЮтин，B . Г . Коршунов . 铌与钽 . 马福康，丘向东，贾厚生，刘贵才译. 长沙：中南工业大学出版社，1997

12 李振夏，黄玉祥，刘少云等. 世界有色金属材料成分与性能手册. 北京：冶金工业出版社，1992

13 Sheftel E . N and Bannykh O . A . Tungster and Refractory metals - 1994 . metals powder Zndustries Federation：629 - 655

14 Aerospace Structural metals Handbook . Mechourical properties data center and Battelle columbas Laboratories Edited，1995

15 张福学，王丽坤. 现代压电学：上册. 北京：科学出版社，2001

16 美国金属学会. 金属手册：第七册，粉末冶金. 韩凤麟，赖和怡译. 第九版. 北京：机械工业出版社，1994

17 Brian Melody，Tony Kinard，Philp Lessner . Something New in the World of Oxide Films：The non - thikness—Limited Anodizing of Valve Metals. 41st TIC Symposium proceedings，San Francisco：Oct.22nd ~ 25th，2000：61 ~ 66

18 李春光，董宁利，钟景明等. 铌电容器研究现状与发展趋势. 稀有金属，2003，27（1）：39 ~ 42

19 中村贵宏. タンタル固体電解コンデンサの构造およびその製造方法. 特開 2002 - 222736A，2002

20 深海隆. タンタル固体電解コンデンサー. 特集：导電性ポリマーの最新应用技术，2002

21 潘伦桃，袁宁峰，施文锋. 电容器级钽粉的生坯强度. 见：稀有金属学会钽铌冶金专业委员会编. 稀有金属冶金学会 1998 年年会论文集（钽铌部分）. 1998 . 118 ~ 125

22 Toshihiko Nishiyama . Tantalum Solid - State Electrolytic Capacitors and Fabrication Process Therfrom . US Patent 5455736，Oct . 12，1995

23 横山丰. タンタル固体電解コンデンサーおよびその製造方法. 特開 2001 - 102272，2001 . 4 . 13

24 Leonid N . Shkhter，Terance B . Tripp，Leonid L . Lanin etal . Metal Powder Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium . US Patent 6558447，May 6，2003

25 何季麟，潘伦桃，袁宁峰等. 高比表面积钽和/或铌粉末的制造方法. CN 1410209A，2003 . 4 . 16

26 朱鸿民，何季麟，乔芝郁等. 微细钽和/或铌粉末的处理方法和由该方法制得的粉末. CN 1449879，2003 . 10 . 22

27 许文江，潘伦桃，王向东等. 氟钽酸钾及其相关熔盐体系的密度. 见：稀有金属学会钽铌冶金专业委员会编. 稀有金属冶金学会 1998 年年会论文集（钽铌部分）. 1998：113 ~ 117

28 木村悦治，神田念. 熔融盐電解によるタンタルめつき方法. 特開平 6 - 57479，1994 . 8 . 1

29 潘伦桃，郑爱国，施文峰等. 钽粉末的制造方法. CN 1240688A，2000 . 1 . 12

30 潘伦桃，何季麟，袁宁峰等. 铌和/或钽粉的制造方法. CN 1382548A，2002 . 12 . 4

31 潘伦桃，赵胜村，朱存喜. 电容器级钽粉的生产方法. CN 1052070A，1991 . 6 . 12

32 He Jilin，Pan Luntao，Lu zhenda，et al . Observations on the morphology of sodium reduced tantalum powders and modification to their physical properties. 41st TIC Symposium proceedings，San Francisco . Oct . 22nd ~ 25th 2000：255 ~ 271

33 潘伦桃，施文峰. 钠还原钽粉的显微结构. 粉末冶金材料科学与工程，1997，2（4）：295 ~ 298

34 水崎雄二郎，泉知夫. タンタル粉末の製法、タンタル粉末およびタンタル電解コンデンサ. WO 02/11932 A1，2002 . 2 . 14

35 Yuri Pozdeev - Freeman . Battle for High CV Tantalum Capacitors . 41st TIC Symposium proceedings，San Francisco . Oct . 22nd ~ 25th 2000：291 ~ 306

36 王向东，毛襄萍，宋显申等. 电容器级钽粉的磷化物掺杂. 见：中国有色金属学会编，中国有色金属学会第三届学术会议论文集. 1997：230 ~ 234

37 潘伦桃. 钽粉降氧工艺研究和应用. 稀有金属，1990，4（14）：259 ~ 261

38 Reicherd，Karlheinz；Wolf，Rudiger . Method for Producing Same Powder and Sintered Anodes Obtained from it . 德文 WO 98/37248，Aug . 28，1998

39 Tripp，Terrance，et al . Tantalum Powder Nitride Offer Deoxidation tor Stabilized Sintering of Anodes . EP 0665302，Aug . 2，1995

40 Terranoe B . Tripp . The Effect of Nitrogen on the Thermal Stability of Tantalum Capacitors . 41th TIC Symposium proceedings，San Francisco，Oct . 22Nd ~ 25th 2000：343 ~ 352

41 Chang Hongju . A Process for making an Improved tantalum Powder and High CV Low Leakage . WO 94/25971，1994

42 掘尾永幸，泉知夫. 窒素含有金属粉末およびの製造方法なおひにそれを用い多孔质烧结体および固体電解コンテンサ. WO 02/04152 . 2002 . 2 . 17

43 潘伦桃. 16 V - 22 000 μF·V/g 钽粉研制及其性能. 稀有金属及硬质合金，1990（2）：28 ~ 31

44 潘伦桃，李荣德，张巧元. FTW300 钽粉的制取及性能. 电子元件与材料，1996，15（3）：44 ~ 48

45 内藤一美，田村克俊. コンテンサ. 特開 2001 . 155963，2001 . 5 . 12

46 Lu zhenda，He jilin . New Advancement of Tantalum Industry

in Ningxia Nonferrous Metal Smeltes . Rare Metal, 1997, 16 (1): 67~71
47 内藤一美，小园修治.コンデンサ用粉、それを用いた烧结体及び该烧结体を用いたコンデンサ.特開 2002-100542, 2002.4.5
48 潘伦桃 赵胜村.FTW100 钽粉性能.稀有金属，1994 年年会论文集，1994: 107~112
49 水崎雄二郎，泉知夫.タンタル粉末の製法，タンタル粉末およタンタルュンテンサ.WO 02/11932 A1, 2002.2.14
50 Pan luntao, Zheng xiangyun . Refining of tantalum powder . Proc . of the Int . Symp . on Rare Metal, Kokura, Japan, Nov . 1990: 397
51 潘伦桃，卢振达，曾芳屏.团化钽粉的制造方法.CN 1197707, 1998.11.4
52 潘伦桃，施文峰，陈青等.团化钽粉的生产方法.CN1238251, 1999.12.4
53 Shekhter, Leonid, N; Tripp, Terrance, B . Metal powders by vapor phase reduction . US 6171363, 2001.01.09
54 刘红东，潘伦桃，卢振达等.高比容钽粉的新进展.稀有金属，2003, 27 (1): 35~38
55 何季麟，潘伦桃，郑爱国等.氧化钽（铌）还原制取钽（铌）粉末的新方法.见：中国有色金属学会编.中国有色金属学会第五届学术年会论文集.2003
56 Fife James A . Flaked Tantalum Powder and Method of Using Same . WO 93/03193, 1993.2.18
57 Hongju Chang, Viren M . Pathare . Improved Tantalum Powder for High Voltage Applications . Cabot Performance Materials, 1994
58 曾芳屏，潘伦桃.铌钽在航空航天工业中的应用.见：稀有金属学会钽铌冶金专业委员会编.稀有金属冶金学会 1998 年年会论文集（钽铌部分）.1998: 1~18
59 钟海云，刘红东，卢振达等.电容器级钽粉的高比容化研究进展.电子元件与材料，2000.19 (4): 40~41
60 钟海云，柴立元，冯琳.K_2TaF_7 钠还原体系的性能.中南工业大学学报，29 (6) 1998: 532~534
61 潘伦桃，李彬，郑爱国等.钽在集成电路中的应用.稀有金属，27 (1), 2003: 28~34
62 Chai liyuan, Zhong haiyun . Influence of alkali halide additions on Ta powder . Trans . Nonferrous Metals Soc . China . 6 (3) 1996: 36~39
63 G . A . El - Mahdy, Formation and Dissolution behavior of Niobium Oxide in phosphoric Acid Solutions . Thin solid Films, 1997, 307: 141~147
64 Toshihiko Nishiyama et al . Development of Niobium Capacitors, 41st TIC Symposium Proceedings, san Francisco, Oct . 22nd ~ 25th 2000: 53~60
65 Y . Pozderev . Comparison of Tantalum And Niobium Solid Electrolytic Capacitor . Int . 38th TIC Symposium, 1997
66 小田幸男.タンタル又はニォブ粉末とその製造方法.特開，2000: 226607
67 Sheknter, Leonid . Manufacture of Tantalum and Niobium Powders by Reduction of Porous Oxide Precursors with Mg Vapor . WO 00/67936, 2000
68 Kazumi Naito . Capacitors . US P 6115235, 2000, Sep . 5
69 A . Fife . Flaked Tantalum Powder and Method of Using Same Flaked Tantalum Powder . US P 5580367, 1996
70 有色金属提取冶金手册编辑委员会.有色金属提取冶金手册：稀有高熔点金属（下册）.北京：冶金工业出版社，1999, 1: 171
71 Harry Stuart . Latest developments in the world of niobium . 41st TIC Symposium Proceedings, San Francisco . Oct . 22nd ~ 25th 2000: 121~132
72 Yongjian Qiu, Rick Kitchell, Don Smyth and Jon Kimmmel . A Novel Substrate For Solid Electrolytic Capacitors . 42nd TIC Symposium Proceedings 2001: 99~103
73 H . Zillgen, M . Stenzel and W . Lohwasser . New Niobium Capacitors with Stable Electrical Parameters . CARTS - Europe, Laurent France, 2002
74 Kuge, Noriko; Yoshida, Katsuhiro; Toshihiko (NEC Corporation, Japan) . Niobium solid electrolytic capacitors and its preparation . EP 984470, 2002.5.8
75 Development of Niobium capacitors using conductive polymer . 41st TIC Symposium Proceedings, San Francisco, Oct . 22nd ~ 25th, 2000
76 吉田一口，久家一寿子.固体タンタルコンデンサの製造方法.特開平 11-329902, 1999.11.30
77 Yuri Pozdeez - Freeman & Pete Maden . Solid Niobium Capacitors with Equivalent Performance to Tantalum Capacitors . Carts - Europe, Laurent France, 2002
78 T . Zednicek, B . Vrana . Tantalum and niobium Technology Roadmap . Carts - Europe, Laurent France, 2002
79 Naito, Kazumi; Shimojima, Atsushi (Showa Denko Kabushiki Kaisha, Japan) . Niobium capacitors and method of manufacture thereof, WO 2000036617, 2000.6.22
80 Karlheinz Reichert, Christoph Schnitter . Alternative Capacitor Materials . 42nd TIC Symposium proceedings, 2001
81 W . Lohwasse & H . Zillgen . Passive Component Industry . May/June 2001
82 Y . Comatsu . News in Jaoan . August 2001
83 Y . Pozseev - Freeman . The Component Technology . CARTS' 01 . Florida, 2001
84 Kathirgamanathan, Poopathy; Ravichandran, Seenivasagam . Conducting polymer cathodes for high - frequency operable electrolytic niobium capacitors . Synthetic Metals, 1995, 74 (2): 165~170
85 Pozdeev Y . Reliability comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors . Quality and Reliability Engineering International, John Wiley & Sons Ltd . 1998, 14 (2): 79
86 有色金属工业分析丛书编委会.难熔金属和稀散金属冶金分析.北京：冶金工业出版社，1992
87 黄培云.粉末冶金原理.北京：冶金工业出版社，1997
88 陈国光，曹婉真.电解电容器.西安：西安交通大学出版社，1993
89 李淑兰，任凤兰等.分离基体 ICP-AES 法测定高纯钽及其氧化物中杂质元素.中南工业大学学报，2000, 31 (3): 242~245
90 任凤兰，张颖.ICP-AES 测定高纯氧化钽中 13 种杂质元素.光谱实验室，2003, 20 (1): 74~76
91 陈明伦，张卫杰，张丽莉.ICP-AES 测定钽酸锂中杂质元素.分析试验室，2003, 22 卷增刊: 496~497
92 田孔泉，郝红梅，张卫杰等.ICP-MS 法测定超高纯钽铌及其化合物中痕量杂质元素.光谱实验室，2004, 21 (3): 551~555
93 柏建明，于红燕，李瑞莲.X 射线荧光光谱分析钽铌精矿中杂质元素.岩矿测试，2002, 21 卷增刊: 93~94

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第5卷 有色金属材料工程（下）

第 11 篇

铍、锆、铪及其合金材料

主 编 刘建章 聂大钧

编 写 刘建章 聂大钧 付晓旭
夏洪先 刘文兴 王云贵

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 铍及铍合金

1 概述

铍具有优异的核性能，在核技术领域得到空前广泛的应用，这就导致铍及其化合物的生产在二次世界大战期间、尤其是战后时期有了急剧的增长，这一时期的世界绿柱石产量情况见表 11.1-1。

表 11.1-1 世界绿柱石的产量

年份	1935～1940	1941～1945	1941～1950	1951	1953	1955	1956
产量/t	6，065	18，136	17，858	6，184	8，123	8，756	12，347

1957 年美国原子能委员会曾签署合同，每年采购 100 t 核纯级金属铍。20 世纪 50 年代与核领域应用发展的同时，美国开始探索研究铍在空间的应用，包括在导弹、火箭及飞机中的应用。金属铍的工业应用基于其优良的特性，它们是：低密度、高弹性模量、优良的核性能、热性能等，但也有若干缺点，最为突出的不良工程特性就是延性低，室温下易脆性断裂。

为克服铍的不良性能，各种金属学、冶金学及检测方法的研究与开发，从金属的规模性应用开始就已经平行开展。20 世纪 50 年代借助粉末冶金工艺克服了铸造金属的脆性，得到伸长率大于 1%的真空热压锭。60 年代基于粉末冶金工艺，细化粉末粒度，降低粉体中氧化铍含量，进一步改善了铍材的延性，使其室温下伸长率的保证值达到 2%。

研究表明，在中子流的辐照作用下，核反应所产生的氦会导致铍材肿胀，延性降低，大大缩短铍制燃料套管的寿命，这一结果使原来预期铍在核领域的大量应用受到了沉重打击，并导致英、法、日等国金属铍工业规模生产的中止。

20 世纪 70 年代，应用新型的粉末冶金工艺，如冲击制粉、冷热等静压固结等全面提高了铍材性能，屈服强度达到 350 MPa 以上，极限拉伸强度达到 500 MPa 以上，伸长率可达 5%。使用细粉，降低粉体中氧化铍及其他杂质的含量，减少固结块中的织构是获得优良性能的基本因素。

冶金学中提高金属材料性能的另一基本途径是合金化。20 世纪 50 至 60 年代应用微合金化原理，对粉末冶金铍材进行处理，使其中的铝、铁等杂质与铍形成化合物从而提高了铍材料的高温性能。长期以来铍冶金工作者一直在试图以铝的高延性来弥补铍的低延性，同时保持铍的高模量。但是由于两者在液态几乎完全不溶，不能形成合金而未能成功，只有通过急冷雾化方法制得混合的粉末，经热态固结再挤压轧制才获得具有工程性能的合金型材料，事实上这是一种以弥散铍增强的铝基复合材料，典型的就是 62Be－38Al 的铍铝合金。为了提高其综合性能有过添加少量铁、镍、银、硅的实践。经过长期的试验研究，还成功地开发了熔铸态的铍铝合金，所有这些进展都为铍及其合金的应用开辟了新的领域。

含铍材料应用量最大的当属铍青铜，即含铍 0.3%～2.0%的铜合金。早在 30 年代铍铜材料就已开始工业生产，随着科学及经济的发展，铍铜材料的生产一直在增加。总体而言，历年来世界铍矿处理后所得铍量的 70%以上用于铍铜合金的生产。

1.1 铍的资源

铍在地壳中的含量大约为 $4\times10^{-6}\sim6\times10^{-6}$，在各元素的丰度排序中占第 32 位。两份重要文献中列举了在 27 种矿物中铍为基本组分，30 种矿物中铍为附属组分，另有文献称含铍矿物约有 90 种，但最为重要的只有两种，即绿柱石和羟硅铍石。主要铍矿物列于表 11.1-2。

表 11.1-2 主要铍矿物

矿物名称	英文名称	分 子 式	化学计量含铍/%	备 注
绿柱石	Beryl	$3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$	5	常见矿物
羟硅铍石	Bertrandite	$Be_4Si_2O_7(OH)_2$	15	有单独矿床
硅铍石	Phenacite	Be_2SiO_4	16.4	相当常见，但弥散
金绿宝石	Chrysoberyl	$BeAl_2O_4$		副产品
磷铍钙石	Herderite	$CaBePO_4(OH\cdot F)$		无可采单独矿床
兰柱石	Euclase	$BeAlSiO_4\cdot OH$		无可采单独矿床
硅铍钇矿	Godolinite	$Be_2Y_2FeSi_2O_{10}$		无可采单独矿床

除了表中所列铍矿物以外，另有硅钡铍石（Barylite）、日光榴石（Helvite）、双晶石（Eudidymite）也被认为有可能成为工业开采的铍矿物。除了中东地区之外，世界各地都有铍矿的蕴藏，绿柱石储量首推巴西，其次为俄罗斯、印度、中国、非洲等，美国以其羟硅铍石的储量在世界占首位。世界铍矿资源储量列于表 11.1-3；90 年代世界铍矿石的产量列于表 11.1-4。

表 11.1-3 世界铍矿资源储量（铍金属量）

国家	储量/t	国家	储量/t
巴西	140 000	美国	21 000
俄罗斯	90 000	加拿大	15 000
印度	64 000	南非	15 000
中国	50 000	乌干达	15 000
阿根廷	25 000		
合 计	481 000		

1.2 铍材料的种类、特性与应用

现代产业中，按其在铍的总消费量中所占的份额，铍材料可分为三大类。铍铜合金消费铍总用量的 70%以上，氧化铍消费其 15%，而金属铍则耗用 10%。

表 11.1-4　90年代世界铍矿石的产量（毛重）　t

年份	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
巴西	850	850	225	150	141	153	168	115	263	325
中国	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
俄罗斯	1 300	1 100	70	70	70	70	70	—	—	—
美国	4 340	4 830	4 940	4 330	5 040	5 260	5 770	6 080	5 070	4 510
世界总量	7 067	7 455	5 892	5 059	5 790	6 003	6 545	6 734	5 871	5 369

1.2.1　金属铍

（1）金属铍的突出特点

1）密度低、弹性模量高、有一定的强度，在几种结构材料中其比刚度、比强度都是最突出的。

2）优异的热学性能，尤其是高比热和高热导，使铍具有良好的热消散与热扩散性能，而且在高温及低温下都保持一定的使用性能。

3）优良的核性能，低的中子吸收截面、高的中子散射截面和中子增殖功能，对X射线的低吸收率。

4）铍也具有一些不良的工程特性，如低的室温延性，对人体健康的可能危害和价格昂贵。

（2）铍的应用

铍的上述性能组合，使金属铍既不可能有一般金属的普遍应用，但又获得一系列的特殊应用。

1）核反应堆　铍在核反应堆的应用集中于研究性反应堆中，主要用做反射体。目前世界66个国家的382座研究性反应堆中有82座使用了铍的构件。国外（用铍反应堆数/研究性反应堆数）按国家的分布情况如下：

美国 6/118　俄罗斯 10/18　日本 2/23　加拿大 10/16

法国 4/18　德国 5/30　英国 1/24

我国至少有3座试验性反应堆也使用了铍制反射体。

国际热核实验性反应堆（ITER）是一项研究与开发聚变反应能源的计划，它已选定铍做为等离子体约束室的内壁材料，因为铍对等离子体不造成明显污染，有吸氧能力，其蚀损寿命也可接受，而且铍也没有化学溅射作用。铍还用于制作锑－铍中子源，X射线管，盖格管，正比计数管和闪烁计数管的窗口。

2）空间飞行器　铍的低密度和高弹性模量使之成为制造航天飞行器中特殊部件的首选材料。1960年以来，美国在多种飞行器中使用了铍制部件以获得减重效果，包括水星和双子星飞船的热屏蔽板，战术通信卫星的构架与蒙皮，民兵洲际导弹助推器和有效载荷之间的铍制转接壳体，轨道地球物理观察卫星所用太阳能电池板的基座与基板，航天轨道飞行器驾驶舱挡风板的构架、处置容器的脐门等。

3）惯性导航仪表　铍的微屈服强度值很高，这一特性保证惯性导航仪表所要求的高尺寸稳定性，从而使飞行器的运行精度得以改善，铍优异的比刚度使之尤其适用于制造航空航天的导航仪表。其应用实例包括美国大力神、土星火箭、民兵、北极星导弹及波音运输机以及F－15战斗机的惯性平台和陀螺组件。

此外还有美国航天轨道飞行器企业号和哥伦比亚号上导航仪表的基座、航天飞机上的望远镜支座等。

4）航天和武器中的铍镜体　铍的优异比刚度、良好的尺寸稳定性使之成为航天光学镜体优先选用的材料。铍对远红外光具有良好的反射作用，所以尤其适用于资源、气象及侦察卫星做为光信号的接收部件，所用的镜体尺寸涵盖了直径25.4～2 540 mm的范围。新近的实例包括美国的与地球相对位置固定的运行环境卫星，法国航天管理局的气象卫星、武器中铍镜体的用例有德国主战坦克火炮瞄准系统中的稳定化偏移镜体，美国F－15战斗机瞄准舱中的光学部件。

5）航空电子　铍的低密度，高的比刚度与其高热导，适当的热膨胀系数相组合使之成为航空电子以及军用电子系统的重要材料。以铍做成的约制芯片与表面安装的印刷电路板相复合，同时具有散热与支承功能，缓和了无引线或有引线陶瓷元件安装板上焊点的机械应力。

6）具有良好热学性能和比刚度的铍还用做一种通讯卫星的中心火箭发动机室和大型运输机制动器的刹车盘。

7）导弹　铍在核导弹中有多种应用，包括结构部件、电器与导航系统以及发射装置。在美国，金属铍曾用于海神、和平保卫者和三叉戟导弹的火箭推进室。海神导弹是潜艇发射的洲际导弹，它的部署曾经耗用181 t金属铍。在前苏联、法国和英国部署的洲际导弹中也可能有铍的使用。据估计，美国导弹防御系统中可能有多种含铍材料的应用，陆基拦截导弹中可能使用铍或铝制的结构部件，每个导弹中的电器接插件会用铍铜制作，氧化铍陶瓷则可能用做电子装置的吸热保护。

1.2.2　铍铜合金

铍铜合金为可热处理的沉淀强化型合金，就其制造与应用形态而言，分为压力加工材和铸造材两种。铍铜合金的主成分为铜，含铍0.2%～2.0%，含钴0.2%～2.7%或镍2.2%。在这一化学成分范围内又划分为两类，即高强合金和高传导合金。高强合金含铍1.8%～2.1%，冷轧并时效硬化后屈服强度可高达1 130～1 420 MPa，洛氏硬度达C38～45，电导率22～28 IACS%；高强类合金的特性是高强度，高硬度，高弹性，良好的导电性和成型性，主要用做各种电子设备的连接件，电子及电器设备的导电弹簧。高传导合金含铍0.2%～0.7%，冷轧并时效硬化后，屈服强度可达650～870 MPa，洛氏硬度达B95～102，而电导率达48～60IACS%。高传导类铍铜合金的特性是高导电、导热、中等强度、优良的抗疲劳强度和抗应力弛豫的能力，主要用做电器开关的插片、铸模部件。铍铜合金抗黏滞磨损的特性应用于制造油气钻机的部件和控制轴承，其低磁化率在制造磁敏感装置的外壳时是关键的特性。

硬度、热传导和可铸性是铸造铍铜合金的最重要性能，其应用实例包括塑料铸模，电阻焊机部件，波导管，高尔夫球杆头等，铍铜合金耐海水浸蚀的特性使之用在海底电缆的中继装置及海底听音装置中做封装外壳。

1.2.3　铍镍合金

含少量铍的铍镍合金具有极高的强度，优异的弹性，出色的成型性，良好的高温力学性能。它能抗疲劳、耐腐蚀、耐磨蚀、抗应力弛豫。铍镍合金的化学成分如下：

加工材公称成分（%）　Be 1.95　Ti 0.5　余量 Ni

铸造材公称成分（%）　Be 2～2.75　Cr 0.5～12.0　余量 Ni

铸造合金用做玻璃及聚合物的铸造模具，金刚石钻尖基

体，发动机部件等。也用做首饰和牙科材料。

加工材用于制做高温弹簧、电触点、连接件、膜片、膜盒，放气阀，接线夹，轴承护圈。

1.2.4　铍铝合金

在熔融状态时，铍铝相互不溶，凝固时析出为单独的Be及Al相，快速冷却过程中可形成为以铍增强铝的特定形态的复合物。

20世纪60年代开发的洛克合金的基本成分为62%Be、38%Al，视应用及性能要求的不同，添加少量的镍、铁、银、锗、钴、硅等。其制备工艺是以铍铝混合粉或快速冷凝的铍铝混合体制成的粉末经真空热压或等静压等制成锭块，再进行挤压、轧制、制得板材。洛克合金的密度为2.09 g/cm^3，断裂强度为386 MPa，屈服强度为255 MPa，伸长率约10%。

俄罗斯长期研发熔铸法制造铍铝合金件的工艺，并曾用熔模铸造法生产惯性导航仪表的基座。铍铝合金综合了两种主要组分的优点，包括两者的低密度，铍的高弹性模量，铝的高延性和良好的加工性能。但是由于铍仍然是主成分，仍然保持了高价格，所以铍铝材料的应用仍然限于军事及高科技领域，这包括飞机的电光学感知系统的外壳，战斗机的发动机变速箱箱体，军用飞机的电子封装和电器组装件、卫星部件、精密镜体，一级方程式赛车的刹车构件，挤压材用做导弹外壳的增韧件。板材用做一种飞机的尾舵。用在手提电脑中做硬盘驱动臂，提高了数据的检索速度。

1.2.5　铍的金属间化合物

铍与多种金属形成金属间化合物，称为铍化物，含铍30%～70%。铍化物的特性包括优异的抗氧化性能，高温（1 600～1 900℃）下的高强度，良好的热导和低密度（X射线测定密度2.2～5.5 g/mL），这些特性使之受到航天业的关注，还被视做有前景的中子增殖材料，预计用于聚变增殖堆，但是铍化物的低温脆性防碍了它们的应用。铍化物通常在大约1 260℃下以粉末冶金（真空热压或热等静压）方法将混合组分的粉末压实固结，形成一定形状的产物。为制备聚变增殖研究所用的$Be_{12}Ti$颗粒，已经使用过旋转电极熔化法，并且试验了电弧熔炼与真空铸造法制备所需的电极。

1.2.6　氧化铍

氧化铍是铍提取冶金过程中最重要的铍化合物之一，但是作为单体的应用则需以高纯的氧化铍粉末制成氧化铍陶瓷。常用的氧化铍提纯方法是将工业氢氧化铍溶解于硫酸中在有螯合剂存在的情况下以氨沉淀氢氧化铍，在一定温度下煅烧制得高纯氧化铍。

氧化铍粉末可用常规的成型方法制成氧化铍的陶瓷制品，包括干压、等静压、挤压和粉浆浇注等。添加氧化镁、氧化铝或二氧化硅可以改善其烧结性能，青坯一般在1 500～1 600℃下烧成陶瓷，其密度达到理论值的95%～97%，可以热压或等静压处理以得到更高密度的陶瓷。氧化铍陶瓷具有优异的热传导（290～330 W/(m·K)，25℃时）、热容（1.050 J/(g·K)）和高电阻（10^{16} Ω·m，室温）。

氧化铍陶瓷常用于电子及微电子线路及部件的热消散，如高速电算机、汽车点火系统、激光、雷达等，氧化铍陶瓷极稳定，做特殊冶金坩埚、隔离套管、绝缘子等。

1.3　铍材料的冶金与制备工艺

1）含铍矿物的处理与化学冶金　在现有工业生产中，对两种不同含铍矿物原料分别采用不同湿法处理工艺，得到的氢氧化铍可以做为提取金属铍的原料进一步加工，也可经过干燥与焙烧后制得氧化铍，亦可做为中间体，制备其他各种铍化合物。含铍矿物原料的湿法处理工艺流程示于图11.1-1。

2）金属铍的生产工艺流程见图11.1-2。

3）铍的粉末冶金工艺流程见图11.1-3。



图 11.1-1　铍矿物原料湿法处理工艺流程

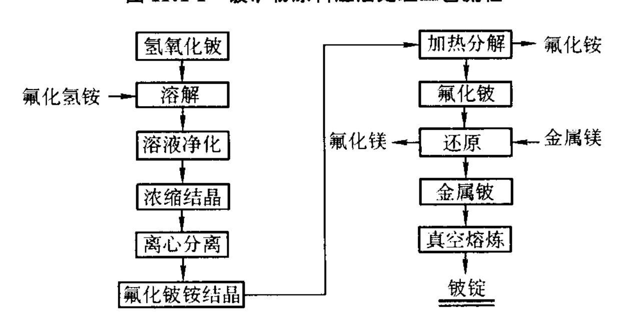


图 11.1-2　金属铍的生产工艺流程

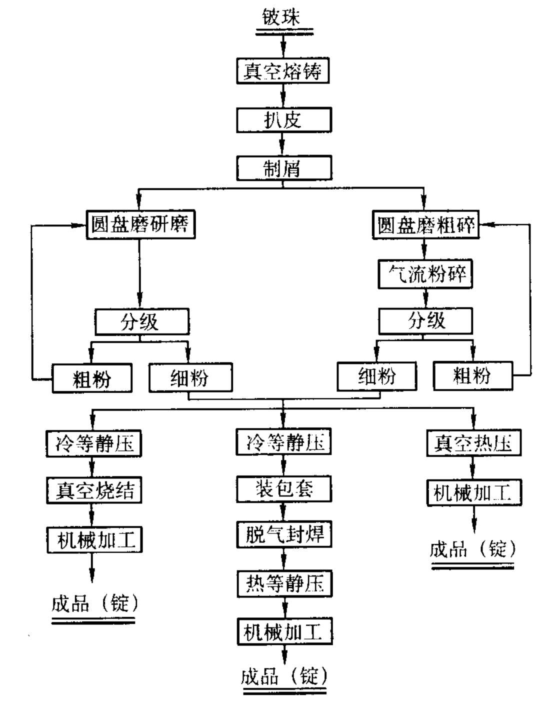


图 11.1-3　铍粉末冶金工艺流程

2　金属铍材

2.1　铍的主要物理性质

金属铍的主要物理性质列于表11.1-5。

表 11.1-5　金属铍的主要物理性质

原子结构	原子序数	电子排列	价态	原子半径/nm
	4	$1s^2 2s^2$	2	0.112 8

晶体结构	α 相（室温～1 261℃）					
	晶系	晶格常数/nm	主滑移面	次滑移面	主孪晶面	次孪晶面
	密排六方	$a=0.228\ 58$ $c=0.358\ 42$ $c/a=1.568$	(0001) $(10\bar{1}0)$	$(10\bar{1}\bar{1})$	(1012)	$(10\bar{1}\bar{1})$ $(10\bar{1}\bar{2})$ $(1\ 013)$
	β 相（1 261℃以上）					
	晶系			晶格常数/nm		
	体心立方			$a=0.255$		

质量特性	原子量（化学标度）	理论密度（25℃）
	9.0122	$1.847\ 7\ g/cm^3$

热性能	熔点/℃	沸点/℃	熔化潜热 /$kJ\cdot mol^{-1}$	蒸发潜热 /$kJ\cdot mol^{-1}$	升华潜热 /$kJ\cdot mol^{-1}$	凝固收缩率/%
	1 287 ± 5	2 472	8.9	224.2	320.0 ± 1.55	3

比热容/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$Cp=21.22+(5.698\times10^{-3})T+(0.96\times10^{-6})T^2-(5.878\times10^5)T^{-2}$ (298－1 527 K)

$Cp=32.2$　(1 527～1 560 K)

$Cp=29.55$　(1 560～2 200 K)

线胀系数

温度范围/℃	平均线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$
25～100	11.6
25～300	14.5
25～600	16.5
25～1 000	18.4

热导率

温度范围/℃	热导率/$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$
0～100	1.675

电性能

普通纯度铍电阻与温度的关系

电阻率/$\mu\Omega\cdot cm$：4　12　20　28

温度/℃：-200　0　200　400　600　800

电化当量：0.046 74 mg/C

电解溶解电位 Be/Be^{2+}：$E_0=-1.9\ V$

光学性能	颜色	光反射率	X 光穿透性
	钢灰色	52%～55%(白光)　55%(紫外线)　>99%(长波红外线)	铍对 X 光几乎是透明的

磁性能

质量磁化率

在约 170℃时：$-0.75\times10^{-9}\ m^3/kg$

在 20℃时：$-1.0\times10^{-9}\ m^3/kg$

在 300℃时：$-1.2\times10^{-9}\ m^3/kg$

声学性能

铍中声速　12 600 m/s

续表 11.1.5

	同位素	质量	放射能/MeV	半衰期
核性能	Be^6	6.021 6		0.4 s
	Be^7	7.019 16	γ　0.453 ~ 0.485	54.5 d
	Be^8	8.007 85	α　0.055	$10^{-15} \sim 10^{-17}$ s
	Be^9	9.001 503	稳定	
	Be^{10}	10.061 7	β　0.56 ~ 0.65	2.7×10^6 a
	Be^{11}	11.027 7		
	中子散射截面/m^2		中子吸收截面/m^2	中子轰击下的核反应
	6.1×10^{-28}		0.009×10^{-28}	Be^9 (n, α) He^6　Be^9 (n, γ) Be^{10}　Be^9 (n, 2n) Be^8

2.2　铍的化学性质

2.2.1　铍与氧的反应

铍与氧反应的自由能极低，铍与氧的反应极易进行，且反应产物氧化铍也很稳定。由于致密氧化铍的保护作用，铍在干燥的空气中可长期放置而不继续氧化。高于600℃时铍的氧化加快，但800℃短时不会发生严重氧化，这为裸铍温轧提供了条件。

2.2.2　铍与水及水蒸气的反应

在低温高纯水中铍具有优异的耐腐蚀性，但在含有杂质的自来水中会被腐蚀。25℃时 Be - H_2O 系平衡电位与 pH 值的关系示于图 11.1-4。在低于 595℃的水蒸气和潮湿氧气中，铍的耐腐蚀性相当好。在约 650℃时，铍会发生局部晶间穿透式腐蚀，且随温度的升高而加剧。

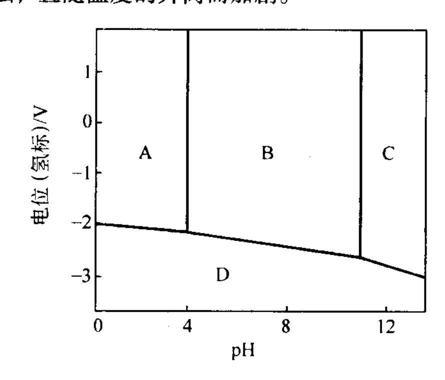


图 11.1-4　25℃下 Be - H_2O 系平衡电位与 pH 值的关系

A—铍腐蚀呈 Be^{2+}；B—铍钝化呈 $Be(OH)_2β$；

C—铍腐蚀呈 $Be_2O_3^{2-}$；D—与铍无作用

2.2.3　铍与盐的反应

氯化物、氟化物和硫酸盐的离子会给铍造成点坑式的腐蚀，其中硫酸盐最为严重。

2.2.4　铍与酸的作用

室温下，铍与各种浓度的卤酸发生反应，与稀硫酸迅速发生反应，而与浓硫酸作用缓慢；室温下与稀硝酸、稀乙酸发生反应，但不与浓硝酸和冰醋酸作用，浓硝酸在高温下与铍作用。提高温度会加速各种酸与铍的作用。

2.2.5　铍与碱的作用

铍与强碱水溶液发生激烈反应，熔融碱也与铍激烈反应。

2.2.6　铍与气体的反应

铍与几种气体反应的自由能示于图 11.1-5。

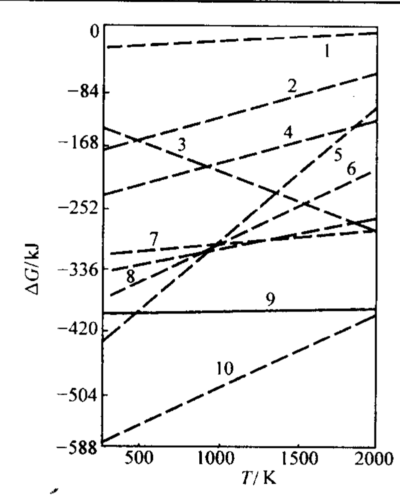


图 11.1-5　铍与几种气体反应的自由能

1—$Be + \frac{1}{2}C \longrightarrow \frac{1}{2}Be_2C$；2—$Be + \frac{1}{3}N_2 \longrightarrow \frac{1}{3}Be_3N_2$；

3—$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$；4—$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$；

5—$Be + CO \longrightarrow BeO + C$；6—$Be + \frac{1}{2}CO_2 \longrightarrow BeO + \frac{1}{2}C$；

7—$Be + CO_2 \longrightarrow BeO + CO$；8—$Be + H_2O \longrightarrow BeO + H_2$；

9—$C + O_2 \longrightarrow CO_2$；10—$Be + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow BeO$

2.2.7　铍与固体金属的反应

低于 650℃时铍与 Ta、W、Cr、Nb、Mo、Zr - 0.5Mo 几乎不发生反应。在相容性实验中发现 Ca、Zr、Nb、Ta、U 与铍生成厚度不一的反应带，而 Mg、Al、Ti、Cr 则不产生此种反应。

2.2.8　铍与碳的反应

在略高于熔点温度下，铍与碳发生激烈反应，生成碳化铍并放出热量，因此石墨不能做熔炼铍的坩埚材料。在低于熔点温度下，铍与碳缓慢发生反应，适当设计或适当涂敷的石墨模具可用于熔炼铍的铸模。铍与碳的反应生成物有 BeC、Be_2C 两种。

2.2.9　铍与耐火氧化物的作用

铍在熔融状态下与常用耐火氧化物氧化铝、氧化镁、氧化锆均能缓慢反应，使之还原出金属，惟有氧化铍是熔炼铍的最佳坩埚材料。

2.3　铍的力学性能

2.3.1　强度

与其他金属材料一样，晶粒尺寸是影响铍材强度的主要

因素，即强度随晶粒尺寸下降而提高，符合 Hall - Petch 经验公式：

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{D}}$$

D 为平均晶粒尺寸，见图 11.1-6。

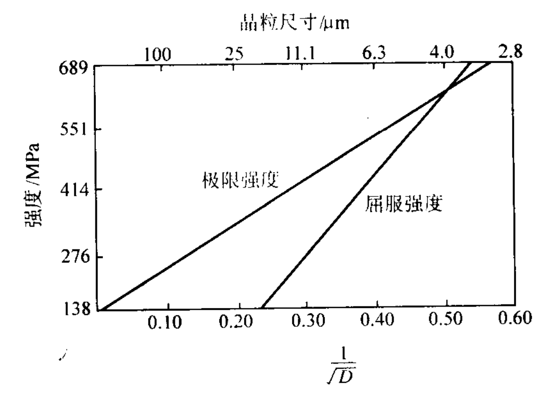


图 11.1-6　平均晶粒尺寸与拉伸强度的关系

由于铸造铍晶粒粗大，强度极低，且伸长率几乎为零，所以绝大多数铍制品是通过粉末冶金或其他方法加工制造的。

随着温度的升高，铍材的强度下降；冷冻情况下铍材强度比室温时高，如 - 196℃时普通纯度粉末冶金块的屈服强度为 295 MPa，比室温下高出 20 MPa。

2.3.2　延性

铍材的延性很差，属脆性材料。有的学者认为，铍材脆性的根本原因在于铍的有共价键倾向的电子结构和缺少滑移系的晶格结构（含晶格常数）；就工艺技术而言，恰当控制晶粒尺寸，杂质含量（包括 BeO）及其存在状态可以有效提高铍材的延性。20 世纪 70 年代以前，粉末冶金块的伸长率多在 1%以下，其后经过不懈努力，热压铍可达 2% ~ 5%，热等静压铍可达 2% ~ 6%。

压力加工铍材在垂直于加压方向伸长率有明显提高，可达 7% ~ 16%。随着温度的升高，铍材的伸长率增加，并且在 400℃和 800℃左右有两个高峰值，可供使用者和加工工艺制定者参考。

2.3.3　各向异性

由于密排六方的结晶学特点，单晶铍的力学性能和热膨胀系数有明显的各向异性，这是铍材常具有各向异性的根源。选用颗粒形状为等轴形的铍粉为原料，采用冷热等静压固结方式可以有效的克服各向异性；而选用片状铍粉，采用容易使粉末择优取向的固结方法，如热压法，所得压块具有明显的各向异性。压力加工铍材具有更为明显的各向异性。

2.3.4　弹性模量与比刚度

拉伸与压缩弹性模量大致为 280 ~ 290 GPa，典型值为 290 GPa，用超声法测得高纯铍块的数值为 314 GPa，用超声数据计算出的剪切模量为 145 GPa。

弹性模量与密度之比称为比刚度，铍的弹性模量高，密度又低，致使铍的比刚度在所有金属材料中最高，这一特性使铍材在航空航天中的应用具有独特的优越性。

2.3.5　微屈服强度

产生 1×10^{-6} 的永久性变形所需的应力称为微屈服强度。它比屈服强度（$\sigma_{0.2}$）能在更细微的尺度上反映材料的屈服行为。在微蠕变强度测试十分困难的情况下，微屈服强度成为仪表级铍材选材与设计的依据。仪表级铍材的微屈服强度值，通常为 30 ~ 60 MPa 之间。铍材的高微屈服强度值反映其具有较高的尺寸稳定性。

2.3.6　疲劳强度

铍具有良好的抗疲劳性能，尤其是用疲劳强度/密度的比值来衡量时更具有优越性。图 11.1-7 给出了普通纯度铍块及铍板的应力 - 破坏循环次数曲线。

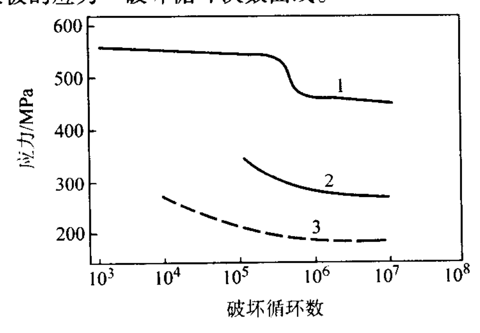


图 11.1-7　铍材的应力 - 破坏循环次数曲线

1—铍片，无缺口；2—铍块，无缺口；3—铍块，有缺口

2.3.7　泊松比

在弹性区低应力范围内，铍的泊松比是比较低的，一般在 0.06 ~ 0.08 之间，具有很强加工组织的铍片或挤压棒的泊松比还要低，与其他金属一样，塑性区的泊松比为 0.5。

2.3.8　硬度

由于脆性的影响，硬度不能完全反映铍材的性能，虽有硬度高强度也高的趋势，但无硬度与强度的转换关系。普通纯度的热压铍块的 HRB 值在 70 ~ 90 之间。

2.3.9　断裂韧度

大多数品级热压铍块的断裂韧度（K_{IC}）为 9 ~ 13 MPa·$m^{1/2}$，高纯级铍块的断裂韧度比普通纯度级铍块高约 50%。

2.3.10　冲击韧度

铍的沙比缺口冲击韧度为 0.2 ~ 1.1 J，无缺口的沙比试样冲击韧度为 2.7 ~ 10.2 J，纯度高的试样具有较高的冲击韧度。

2.4　金属铍材的类别、品级与性能

按制取方法，金属铍材主要分为真空热压材、热等静压材和压力加工材三大类；按用途可分为标准级、结构级，仪表级、光学级等。不同用途对某些性能要求有所侧重，如做慢化剂的铍材对中子吸收截面大的杂质有较严格的要求，仪表级铍材要求较高的微屈服强度，光学级铍材要求氧化铍含量偏低等。表 11.1-6 和 11.1-7 给出了各国铍材的化学成分数据；表 11.1-8 和 11.1-9 为各国铍材力学性能的标准数据与典型数据。

表 11.1-6　各国铍材的化学成分

成分 /%	美国				俄罗斯	哈萨克斯坦
	S - 65C	S - 200F	I - 70B	I - 200C	DSHG - 200	HP - 56 和 HIP - 56
Be（min）	99.0	98.5	99.0	98.0	99.34	98.5 ~ 98.7
BeO（max）	1.0	1.5	0.7	2.2	0.79	1.2 ~ 1.6
Fe	0.08	0.13	0.10	0.15	0.024	0.015 ~ 0.18
Al	0.06	0.10	0.07	0.10	0.004 5	0.025 ~ 0.03
Si	0.06	0.06	0.07	0.08	0.013	0.015 ~ 0.029
Mg	0.06	0.08	0.07	0.08	—	0.005 ~ 0.007
C	0.10	0.15	0.07	0.15	0.077	0.075 ~ 0.083

表 11.1-7　中国铍材的化学成分

品级	成分/% ≤					
	O	Be_2C	Fe	Al	Si	Mg
RY-40 RJY-40	1.0	0.1	0.15	0.03	0.03	0.01
RJY-50	0.8	0.05	0.1	0.02	0.03	0.01

表 11.1-8　各国铍材力学性能的标准数据

指标	中国			美国			
	RY-40	RJY-40	RJY-50	S-65	S-200F	I-70B	I-220C
σ_b/MPa	412	412	510	290	324	241	379
$\sigma_{0.2}$/MPa	309	309	382	207	241	172	276
δ/%	1.5	1.5	2.5	3	2	2	2

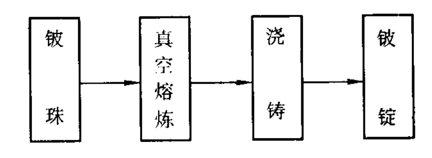
表 11.1-9　各国铍材力学性能的典型数据

指标	中国				美国			哈萨克斯坦	
	RY-40	RJY-30	RJY-40	RJY-50	S-65C	I-220C	I-220H	HP-56	HIP-56
σ_b/MPa	450	430	483	550	385	439	565	385	435
$\sigma_{0.2}$/MPa	370	355	410	440	270	338	538	290	340
δ/%	2.2	2	2.5	3	3	2.6	2.5	2.0	2.5

2.5　铍材制造的工艺特点及应用实例

2.5.1　真空铸造铍锭

(1) 制造工艺流程



(2) 工艺特性

1) 金属铍活性强，高温下易氧化，熔炼铸造应在真空或惰性气体保护下进行。铍的熔炼常采用中频感应加热炉和氧化铍坩埚。

2) 高温下金属铍熔体易与石墨铸模反应，要控制浇注温度（< 1 450℃）或在石墨模内壁涂敷 BeO 或 $BeSO_4$ 保护层。

3) 通常铸造铍锭组织晶粒粗大，力学性能差（σ_b 在 34 ~ 68 MPa，$\delta\%=0$）兼有气孔、缩孔、裂纹等缺陷，不能直接使用。

4) 有与铸铁相似的机加工特性。

5) 熔炼铸造中产生的铍蒸气、冷凝物中的铍或氧化铍尘对人体健康有害，操作必须在专有通风防护设施条件下进行。

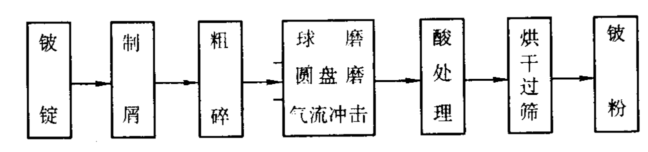
(3) 应用实例

1) 主要用于制作铍粉。

2) 通过快速冷凝特制的细晶粒优质铍铸锭可用来轧制铍板和铍箔。

2.5.2　金属铍粉

(1) 制造工艺流程



(2) 工艺

1) 金属铍是一种脆性金属，通过机械研磨的方法容易加工成粉末。

2) 金属铍粉因制粉方法不同粉末特性各异，最终对铍材性能产生不同的影响。

用球磨法生产的铍粉为片状，一般含氧量较高，球磨粉可以做得很细，如可以生产平均粒径 < 5 μm，BeO 含量达 3% 的细粉。

用圆盘磨研磨的铍粉为片状或条形，颗粒三维尺寸差异大，长、宽、高比值约为 3:2:1，流动性差，振实密度 < 53%（理密）。填充时择优取向趋势较明显，严重影响铍材各向同性。

用气流冲击法制取的铍粉呈多边形块状，三维尺寸差异较小，流动性和振实密度与圆盘磨粉相似，填充时择优取向趋势较轻，对铍材各向同性有利。

喷雾制粉方法制得的铍粉为球形，且为多晶体，粉末流动性好，振实可高达理论密度的 62% ~ 65%，适合粉末直接热等静压成形固结，填充时无择优取向趋势，可以制取完全各向同性的铍材。

3) 铍粉不溶于稀硝酸，经过酸处理可以去除系统增铁污染和降低其他杂质元素（如 Al、Mg、Mn、C、BeO）的含量，还可提高粉末 X 光照相的洁净度。

4) 铍粉经过风力分级能有效去除 3 μm 以下的具有高氧化物含量的超细粉，有利于铍材性能改善。

5) 铍屑在机械研磨过程中易污染和氧化，研磨装置采用铍材衬里或惰性气体保护可以避免增铁污染，减少氧化。

6) 铍粉具有很好的成形性，如通常采用冷压 - 烧结、真空热压或冷热等静压、粉末热加工（锻造、轧制）的工艺加工成材而后经机械加工或电火花加工成需要的制品。

7) 制粉过程中（研磨、冲击、酸洗、筛分）会发生大剂量的粉末接触，空气中悬浮的铍粉颗粒进入呼吸道会引起铍中毒，所有制粉操作都需在专门通风防护设施中进行。

8) 铍粉遇明火易燃，要注意防火。

(3) 应用实例

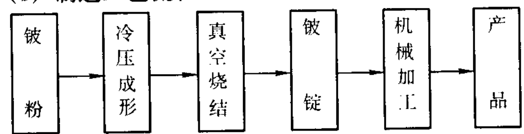
1) 金属铍粉主要用途是用以制造粉末冶金铍材，如粉末冷压烧结铍材、真空热压和热等静压铍材。

2) 金属铍粉是一种燃烧值很高的固体燃料（燃烧值为 71.9 J/g），但粉末燃烧产生的大量 BeO 会对环境造成严重的污染从而危害人体健康。

3) 铍粉和锑粉按 22%:78% 比例混合，可以压制成二次中子源元件。

2.5.3　冷压烧结铍材

(1) 制造工艺流程



(2) 工艺特性

1）冷压烧结铍材是把粉末冷压块，置于真空炉中进行无压烧结制得的，烧结块的密度和力学性能较低。烧结密度在1.82～1.84 g/cm³之间，极限拉伸强度σ_b在150～230 MPa之间，伸长率1%左右。

2）冷压烧结铍材是在1 220～1 250℃下烧制的，由于烧结温度较高（接近熔点）铍材的晶粒较粗大。

3）采用冷压烧结的方法可生产高孔隙率的多孔铍材。

4）冷压烧结铍材容易进行机械切削加工和电火花加工。

5）冷压和烧结中有铍粉和铍蒸气产生，需要注意通风防护。

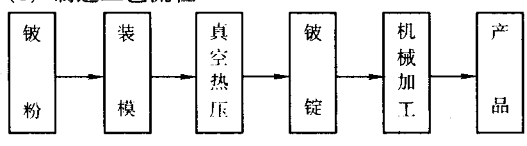
（3）应用实例

1）我国的有关设计与研制机构开发成功了用于中子照射分析检测的实验室用微型反应堆，所用的铍制反射体包括一个内径ϕ220 mm、外径ϕ420 mm、高240 mm的短圆筒和上下端盖等共近60个铍制部件，全部由西北稀有金属材料研究院制造提供，铍圆筒采用冷等静压－烧结工艺制造。1980年～1997年共计向用户提供了11套微型反应堆用铍组件。

2）多数粉末烧结锭用于轧制铍板、铍箔等。

2.5.4 真空热压铍材

（1）制造工艺流程



（2）工艺特性

1）真空热压铍材生产工艺相对比较简单、周期短、使用石墨模具价格便宜，生产成本相对较低。

2）真空热压温度在1 000～1 200℃，压力0.5～10 MPa之间，由于热压时粉末成形固结始终处在真空状态，压坯除气充分，很少气体嵌入，在真空下高温热处理体积变化小，很少发生肿胀。

3）真空热压铍材受压制方向的影响有较强的方向性，垂直于压制方向的性能优于平行于压制方向的性能。

4）真空热压铍材常选用石墨模具，设计模具时应充分考虑铍块与石墨线膨胀系数的差异。

5）真空热压铍材具有良好的机械切削和电加工性能。

6）真空热压铍材在制造工艺如装粉、脱模、意外模具压裂中要接触大量铍粉，一切操作都必须在有良好通风防护条件下进行。

（3）应用实例

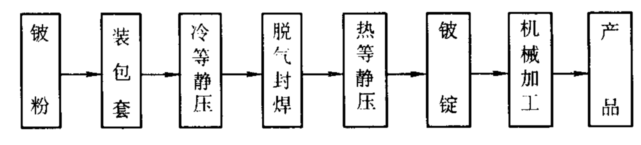
1）真空热压铍材多用于对各向同性要求不是太高的场合，如微型反应堆上下铍块或加工制作其他核能工业部件。

2）已成功应用于气象卫星用铍扫描反射镜体的制造，1985年～1988年共计向用户提供了6块气象卫星用铍扫描反射镜体。

3）真空热压铍锭还用来轧制铍板。

2.5.5 热等静压铍材

（1）制造工艺流程



（2）工艺特性

1）热等静压铍材是用冷等静压实化坯料加软钢包套或铍粉末直接装入软钢包套内进行热等静压制得的，工艺参数为：压力＞100 MPa、温度760～1 100℃，最高温度和压力的保持时间与坯件大小有关，一般为3 h左右。

2）粉末直接热等静压时装粉密度要大于60%（理论密度），否则会因收缩量过大导致钢包套破裂而失败，进而因大量粉末逸出造成严重污染。

3）热等静压固结过程中，对于一个三维尺寸相同的冷压坯而言，可实现同比均匀收缩，因此所得铍材的各向同性好、密度与强度的各向差异基本可以控制在5%以内。

4）等静压铍材在固结前还必须进行脱气，去除坯料粉末颗粒表面吸附和在高温下分解产生的气体。否则这些气体就会封存在包套里被压入材料中，形成低密度压坯。

5）热等静压铍材是在较低温度和非常高的压力作用下获得的，故铍材基本无晶粒长大，其平均晶粒尺寸和粉末平均粒径相近。

6）热等静压铍材具有很高的强度和微屈服强度，综合性能优于同等粉末制得的真空热压铍材。

7）热等静压铍材具有良好的机械切削加工和电火花加工特性。

8）在成形固结过程中（如装粉、去包套、整形、脱气、钢包套意外破裂）要接触大量铍粉，所有操作都必须在有良好的通风防护条件下进行。

（3）应用实例

1）已成功用于反应堆精密铍组件。20世纪70年代末至80年代初，宁夏有色金属研究所为我国首座高通量试验反应堆研制并提供了230套反射体铍组件。

2）已成功用做多种光学镜体，为资源卫星与神舟号飞船研制并提供了铍扫描反射镜体8块；另外，还采用冷热等静压工艺研制了高速（30×10^4 r/min）摄影相机用平行平面铍转镜和三棱铍转镜20余套供用户使用，铍转镜的转速达到了35×10^4 r/min。

3）已成功用于惯性导航器件——转子、框架、平台、等部件的制造。

4）已成功用于激光陀螺、静电陀螺仪等部件的制造。

2.5.6 铍的挤压材

铍的挤压技术不同于铝、镁、铜等常规材料的挤压，因为铍表现出强烈的粘着挤压模具的倾向，在800℃以上铍与氧形成的氧化物具有磨蚀性会划伤模具，挤压过程中有可能形成悬浮于空气中的铍或氧化铍的粉尘，这对人体健康有潜在威胁，将铍封装在普通碳钢做成的包套中进行挤压，同时解决了上述两方面的问题。带包套挤压的技术可以用来加工粉末冶金锭制取铍的棒、管型材。挤压温度一般为843～954℃，大部分挤压模具的单位压力不超过1 260 MPa，挤压比应大于9×，但不应超过60×。挤压铍材力学性能的特征就是它们的各向异性，沿挤压方向的强度与伸长率明显高于垂直于挤压方向的性能，而且这种差异随挤压比的提高而增加。表11.1-10列出了美国布拉什－威尔曼公司挤压铍材的力学性能。铍的挤压材主要用做航天太阳能电池板的横梁、卫星桁架、燃料元件套管等。

2.5.7 铍材的加工特性

1）金属铍材多数都是采用粉冶方法生产，与其他金属材料一样可以进行机械切削加工和电火花加工。

2）铍材的机械加工可以是湿态加工，也可以是干态加工，干态加工时铍屑容易回收，而且没有切削液的污染，缺点是加工中会产生大量的悬浮粉尘。因此，需要专门排风防护系统保证安全生产。

3）铍材加工时，由于其高硬度和低塑性，表面会产生一层约0.025～0.5 mm由交叉孪晶和一些裂纹组成的网状结构损伤层，造成力学性能下降，因此对加工后的一些铍部件要进行化铣或热处理以恢复其性能。通常化铣腐蚀深度为0.05～0.10 mm，真空热处理工艺是800℃保温2 h。

表 11.1-10　美国布拉什威尔曼公司挤压铍材力学性能举例

挤压铍材			纵向			周向			径向		
形状	品级	直径/mm	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%
圆棒	S-200	25.4~63.5	745	345	10	455	393	0.6	434	372	0.6
圆管	S-200	165.1（外径） 94（内径）	655	352	13	427	345	1.0	414	324	0.7
圆管		30（外径） 20.3（内径）	800	434	9	—	—	—	—	—	—

4）铍是一种脆性材料，对加工损伤很敏感，因此需要采取一些特殊的加工工艺将损伤减至最小，最佳切削参考参数为：转速 67~122 r/min，进给 0.1 mm/r，粗车最大吃刀深度为 1.3 mm，精车深度分别按 1.3、0.5、0.25、0.13、0.05 mm 递减。

5）铍材加工的最佳切削刀具为碳化钨或六方氮化硼刀具。

6）电火花切割铍是最经济、最安全的加工方法，特别适用于铍片的加工。

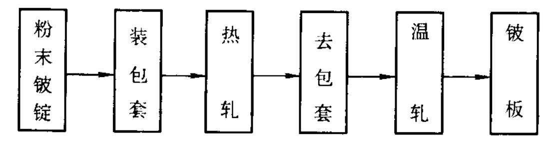
2.5.8　铍板材

铍板材因其所用原料坯锭形态的不同而分为粉冶铍锭轧制板材和铸造铍锭轧制板材两种，它们的差别列于表 11.1-11。

表 11.1-11　粉冶铍锭与铸造铍锭轧制铍板材的差别

	粉末热压坯锭轧制铍板	铸造坯锭轧制铍板
性能	细晶粒（约 10 μm）、高氧化铍含量（约 2%），织构明显，板平面方向显示高强度与高延性，但厚度方向大为降低	粗大晶粒（约 50 μm）、低氧化铍含量（约 5×10^{-5}），织构不强，中等强度与延性，优异的高温成形性
工艺	低碳钢包套，热轧温度为 650~900℃	304 奥氏体不锈钢板包套，热轧温度为 790~1 038℃

（1）制造工艺流程



（2）工艺特性

1）铍板坯轧制时因受其密排六方晶型结构滑移面少，塑性变形有限的影响，必须在 540~815℃的温度下采用低速变形加工成形，如果轧制温度超过 780℃需用低碳钢包覆进行轧制，减少铍坯料氧化和开裂，如果轧制温度在 650~780℃之内也可以采用无包套轧制。

2）无包套轧制铍板的力学性能、表面光洁度和厚度均匀性比有包套轧制板材好。

3）铍板可以经真空扩散焊、钎接焊制造筐式铍镜基体或蜂巢结构部件，电子束焊焊接时受热应力或化学变化的影响，焊口常常会产生裂纹。

4）基于铍的脆性，铍板的切割一般采用电火花切割。

（3）应用实例

1）铍板用以制作航天器用某些结构件如卫星用太阳能电池骨架和电池板、天线支座（箱梁）、宇宙飞船用热屏蔽盖板和其他吸热装置。

2）X 射线窗口。

3）X 射线印刷术的基片。

（4）铍板（箔）材的产品特性

1）美国布拉什－威尔曼公司商业铍板（箔）的特性列于表 11.1-12 和表 11.1-13。

表 11.1-12　美国布拉什威尔曼公司的商业铍板特性

厚度/mm	σ_b/MPa≥	$\sigma_{0.2}$/MPa≥	δ/%≥	典型尺寸/mm
0.533~0.762	482.6	344.7	10	610×1 830
0.763~3.175	482.6	344.7	10	610×2 130
3.176~6.350	482.6	344.7	10	610×2 130
6.351~11.430	448.2	310.3	4	610×1 270
11.431~15.240	413.7	275.8	3	610×1 020

表 11.1-13　美国布拉什威尔曼公司的铍箔特性

起始原料	产品厚度/mm	Be/% ≤	BeO/% ≤	杂质含量/10^{-6}≤						
				Al	B	Cd	Ca	C	Cr	Co
铍铸锭	0.008~0.508	99.8	0.03	100	3	2	200	300	25	5
铍粉末锭	0.008~3.175	99.0	0.8	500	3	2	100	700	100	10

起始原料	杂质含量/10^{-6}≤												
	Cu	Fe	Pb	Li	Mg	Mn	Mo	Ni	N	Si	Ag	Ti	Zn
铍铸锭	50	300	5	—	60	30	10	200	—	100	5	10	100
铍粉末锭	100	700	20	3	500	120	20	200	400	400	10	—	—

2）我国铍片（铍箔）产品特性　我国铍片产品的牌号、化学成分等要求执行 YS/T 41—1992 标准，其化学成分列于表 11.1-14；尺寸规格与状态列于表 11.1-15。

表 11.1-14　铍片的牌号、执行标准和化学成分

产品牌号	Be1				执行标准		YS/T 41—1992
化学成分	Be ≥ 98%						
杂质含量/% ≤	BeO	Be_2C	Fe	Al	Si	Mg	Mn	其他单个元素
	2.0	0.2	0.15	0.14	0.07	0.08	0.02	0.03

表 11.1-15　铍片产品的规格与状态　mm

品种	状态	厚度	直径	宽度	长度
			≤		
圆形片	Y（硬）M（软）	0.1～0.5	50	—	—
	Y（硬）M（软）	>0.5～2.0	100	—	—
	Y（硬）M（软）	>2.0～3.0	150	—	—
矩形片	Y（硬）M（软）	0.1～0.5	—	80	150
	Y（硬）M（软）	>0.5～2.0	—	100	200
	Y（硬）M（软）	>2.0～3.0	—	150	300
说明	1）产品的密度不得小于 1.84 g/cm^3，且执行 GB/T 3850 的规定 2）产品进行真空气密性检验时，厚度不小于 0.5 mm 的铍片，漏气率不大于 3×10^{-6} Pa·L/s；厚度小于 0.5 mm 的铍片，漏气率不大于 3×10^{-5} Pa·L/s				

3　铍铝合金

铍铝合金兼有铍的低密度、高强度、高刚度和铝的高塑性特点，它的成形性好，可进行压力加工，切削加工和焊接。主要用于航空航天领域的结构部件，在计算机和体育器械也有应用，是一种重要的铍基合金。

3.1　铍铝合金的牌号、特点与应用

铍铝合金的牌号、特点与应用情况列于表 11.1-16。

3.2　铍铝合金的性质

3.2.1　铍铝合金的化学成分、物理和力学性能

铍铝合金的化学成分列于表 11.1-17；铍铝合金的物理和力学性能列于表 11.1-18；洛克合金（Be－38Al）的力学性能列于表 11.1-19。

表 11.1-16　铍铝合金牌号、特点与应用

序号	牌号	特点与应用	制备工艺
1	洛克合金 LX62 LX59－3 LX43 LX40－3	含铝 38%～57%（质量分数，下同），LX59－3，LX40－3 添加 3%镁。有很高的强度和较高的塑性。可用传统方法挤压、压延、锻造进行加工。应用于低密度、高热传导、高弹性模量部件，例如航空航天领域的飞船、卫星、导弹的部件。但由于工艺复杂，成本较高	粉末冶金法：快速冷却制取合金粉末－冷等静压－挤压－轧制
2	AlBeMet162H	含铝 38%～40%，特点与应用同上	预合金粉，HIP 固结
3	Beralcast363	含铍 65%，成形性和切削加工性好，精密铸件用于高强结构，如直升机部件、光学系统、卫星导航部件，计算机硬盘驱动器，体育器械等	熔模铸造
4	Beralcast363L	含铍 45%，刚度优于铸造铝合金，比铝轻，用于精密铸件，成本低于 Berylcast363	熔模铸造
5	Beralcast363HD	含铍 30%，用于精密铸件	
6	Beralcast191	含铍 62%，主要用于热、电控制	熔模铸造
7	Beralcast310	含铍 62%，添加 Mg 固溶强化基体，主要用于加工材，例如高强管材、棒材以及热应用	
8	AlBecastIC910	含铍 62%，用于先进汽轮机活动风扇的轴承座。可用标准铝铸件相同方法制造、加工和涂敷，降低了部件成本	熔模铸造

表 11.1-17　铍铝合金的化学成分（质量分数）　%

合金牌号	Al	Be	C	Fe	Mg	Ag	Co	Ge	Si	$BeO+Al_2O_3$	其他
洛克合金	38.0	余量	0.1	0.2	0.08	—	—	—	0.20	1.0	—
AlBeMet－162	16.0～40.0	余量	0.1	—	—	—	—	—	—	0.16	0.2
Beralcast－363	31.6	63.6	—	0.09	—	2.89	0.95	0.86	<0.01	—	—
Beralcast－310	—	62.0	—	0.1	—	—	1.0	1.0	—		—

表 11.1-18　铍铝合金的物理和力学性能

性能	Beralcast				AlBecast	AlBeMet①			
						AM 162H			
	363 Cast HIP 块	363	191	310 锻件	IC 910 坯件	HIP 坯锭	挤压材 纵向	挤压材 横向	板材
密度/$g\cdot cm^{-3}$		2.16	2.16	2.16	2.17	2.071～2.122			
熔点/℃		645	645	645	—	—			
比热容/$kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$		1.549	1.423	—	1.56	1.50			

续表 11.1-18

性能	Beralcast				AlBecast	AlBeMet①			
						AM 162H			
	363 Cast HIP 块	363	191	310 锻件	IC 910 坯件	HIP 坯锭	挤压材		板材
							纵向	横向	
热导率/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$		106	180	—	110	210			
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$		14.2	13.4	13.2	14.6	13.9			
抗拉强度/MPa	284	209	197	426	207	262	400	345	386
屈服强度/MPa	214	249	138	325	158	193	276	276	276
伸长率/%	4.8	—	—	—	4	2	7	2	5
弹性模量/GPa	191.9	202	202	202	193	192			
比刚度（模量/密度）		94	94	94	89	93			
比强度（强度/密度）		134	91	197	95	126			
压缩屈服强度/MPa		226	—	319	—	—			
电导率（IACS）/%		40	42	—	—	—			

① 593℃±25℃，24 h±2 h 热处理。

表 11.1-19 洛克合金（Be-38Al）的力学性能

力学性能		室温（315℃，100 h 热处理 HIP 块）	高温（315℃）
拉伸			
抗拉强度/MPa	纵向	323.1~360.8	163.9~171.6
	横向	340.2~355.3	159.1~168.0
	(厚度)横向	94.0~118.0	—
屈服强度/MPa	纵向	248.3~259.3	149.5~161.2
	横向	238.7~248.3	145.4~161.2
弹性模量/GPa		185.2~212.6	130.3~168.0
伸长率/%	纵向	5~12	7~12
	横向	8~13	9~11
压缩			
压缩屈服强度/MPa	纵向	218.8~238.7	150.2~161.9
	横向	216.8~223.6	153.7~159.8
弹性模量/GPa		—	118~148.8
剪切			
抗剪强度/MPa		202.4~275.8	111.8~144
切变模量/GPa		79.5~93.3	54.2~74.0
泊松比		0.142~0.163	0.140~0.198
蠕变应力/MPa			
（产生0.5%应变 100 h，315℃）			
	纵向	—	51.4~72.0
	横向	—	61.7~68.6

3.2.2 铍铝合金的其他性质

1）机械加工性 用硬质合金刀头，对铍铝合金可进行车、铣、刨机械加工，有很好的切削性，能够形成较大的片状屑。通常采用水乳液冷却。

2）焊接性 铍铝合金能用钨极惰性气体保护焊和电子束焊两种方法进行焊接，电子束焊接质量好。

3）铸造成形性 铍铝合金具有较好的铸造充型能力，可以铸造多种结构部件。

3.3 铍铝合金的制备工艺及特点

3.3.1 铍铝合金的制备工艺

铍铝合金制备工艺有粉末冶金和精密铸造方法。最早开发的“洛克合金”（Be-38Al）采用粉末冶金法生产，首先将合金熔体经惰性气体雾化成预合金化粉末，经 CIP 或 HIP 固结成坯块，经挤压制成管棒型材。挤压开坯经热轧生产薄板和厚板，这种材料性能高，但工艺复杂，成本较高。

为充分发挥铍铝合金材料质轻，高强度、高刚性的优点，推广铍铝合金的应用，俄罗斯以及美国斯达麦特（Starmet）和布拉士-威尔曼（Brush-Wellman）公司相继开发成功低成本铍铝合金铸件，采取相应的工艺措施克服了铍组分的粗大枝晶、疏松等缺陷，铸件性能满足了使用要求，成本有大幅度降低。好的结晶组织铸锭也可做为压力加工的坯料。

3.3.2 铍铝合金的制备工艺特点

铍和铝基本上互不固溶，铍铝合金微观组织呈现连续的铝相网络包覆高熔点铍相，为得到好的性能，两相均匀分布和细化是至关重要的，采用予合金粉末比较好地保障了两相的均匀分布和细化。

铍是高活性金属且有毒，在合金熔炼过程中一般采用真空或惰性气体保护，雾化制粉介质也是惰性气体，同时对操作人员和内外环境要采取相应的防护措施。

铍铝合金材料性能在很大程度上受铝基体的控制，添加镁固溶强化铝基体，合金性能有一定的提高。

4 氧化铍及氧化铍陶瓷

4.1 氧化铍

4.1.1 氧化铍的类别

氧化铍分为工业氧化铍与高纯氧化铍两类。工业氧化铍是一种白色（或浅黄色）粉末，是铍矿石提取金属铍的中间产品。在铍矿石的湿法冶金过程中，铍先转化成氢氧化铍，再煅烧成氧化铍。工业氧化铍主要用于生产铍铜母合金，它的前级产品氢氧化铍主要用于生产金属铍和高纯氧化铍。高纯氧化铍主要用于生产氧化铍陶瓷及铍基复合材料。

4.1.2 氧化铍的质量标准

工业氧化铍的质量标准列于表 11.1-20；高纯氧化铍的质量标准列于表 11.1-21。

4.1.3 氧化铍的性质

氧化铍是铍的氧化物，其结晶为六方晶系，具有锌（纤

表 11.1-20　工业氧化铍的质量标准

产品牌号			FBeO－1
化学成分，%	BeO≥		95
	杂质含量≤	SiO_2	1.0
		Al_2O_3	0.7
		Fe_2O_3	0.7
		CaO	0.2
		MgO	0.2
		P	0.25
灼烧损失/%≤			2

表 11.1-21　高纯氧化铍的质量标准

产品牌号							
化学成分	BeO≥				99.5%		
	杂质含量/10^{-6}≤	元素	典型值	最大值	元素	典型值	最大值
		Si	50	100	Co	3	3
		Fe	30	50	B	3	5
		Al	20	100	Cu	1	5
		Mg	20	50	Ag	0.3	3
		Ni	3	10	Zn	15	30
		Cr	3	10	Sb	3	5
		Mo	3	5	Na	30	50
		Mn	3	5	Bi	3	5
		Ca	15	50	S	1 000	1 500
		Pb	3	5			
其他	灼烧损失/%					0.5	1.0
	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$					8～12	
	松装密度/$g \cdot cm^{-3}$					0.2～0.3	

锌矿）的结构。氧化铍致密制品的硬度按莫氏硬度标为9，热稳定性比大多数陶瓷材料制品高。氧化铍的重要物理常数与化学常数列于表11.1-22；焓、熵和自由能变化列于表11.1-23；电阻系数列于表11.1-24。

表 11.1-22　氧化铍的物理常数与化学常数

名称	数值	说明
密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.86～3.025	25℃
水中的溶解度/$g \cdot L^{-1}$	$5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$	25℃
熔点/℃	2 550±25	
沸点/℃	4 260±160	
融化热/$J \cdot mol^{-1}$	71 128±5 858	
汽化热/$J \cdot mol^{-1}$	489 528±169 452	
升华热/$J \cdot mol^{-1}$	635 968±41 840	（600～3 000℃）
生成热/$J \cdot mol^{-1}$	598 312±418.4	（$\Delta H_{25℃}$）
标准生成自由能/$J \cdot mol^{-1}$	－581 576	$\Delta F_{(生成)25℃}$
热导率/$W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	2.51	在100℃下
	0.42	在800℃下

续表 11.1-22

名称	数值	说明
摩尔比热容/$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ （$cp = 8.45 + 4 \times 10^{-3}T - 3.17 \times 10^5 T^{-2}$）	23	0℃
	32.2	100℃
	43.9	400℃
	51.5	800℃
平均线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	5.5±1.0	25～100℃
	8.0±0.6	25～300℃
	9.6±0.8	25～600℃
	10.3±0.9	25～800℃
	10.8±1.0	25～1 000℃
蒸气压/Pa	6.4×10^{-5}	1 600℃时
	0.133 n	2 000℃时

表 11.1-23　氧化铍的焓、熵和自由能变化

温度 T /K	$H_T - H_{298.16}$ /$J \cdot mol^{-1}$	$S_T - S_{298.16}$ /$J \cdot mol^{-1}$	$(F - H_0^0)/T$ /$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
298.16	0	0	4.48
300	50.21	0.13	4.48
400	3 054.32	8.74	7.99
500	6 610.72	16.65	11.80
600	10 627.36	23.97	15.61
700	15 062.4	30.79	4.61
800	19 664.8	36.94	22.84
900	24 392.72	42.51	26.32
1 000	29 329.84	47.70	29.62
1 100	34 476.16	52.63	32.80
1 200	39 789.84	57.24	35.56
1 300	45 438.24①	61.67①	38.62①
1 400	51 086.64①	74.27①	41.46①
1 500	56 986.08①	69.96①	44.14①

①　用外推法得出。

表 11.1-24　电阻系数（烧结氧化铍，$\rho = 2.25\ g/cm^3$）

温度/℃	数值/$10^3\Omega \cdot cm$
1 000	80 000
1 200	4 000
1 400	250
1 600	35
1 700	15
1 800	6.5
2 000	1.6
2 100	0.8

在不同温度下煅烧氧化铍可以引起如下的比表面变化：

煅烧温度（℃）：500　700　800　900　1 100　1 250　1 400

比表面（m^2/g）：273　124　72　61　5.8　5.2　5.7

当温度接近 1 100℃时，比表面发生显著的改变。根据比表面与球状颗粒直径关系的公式，$S=6/\rho d$（式中 S 为比表面，m^2/g；ρ 为密度，g/cm^3；d 为直径，cm），随着氧化铍煅烧温度由 500℃提高至 1 100℃，晶粒直径也由 0.07 μm 增大至 0.4 μm。

粒度的改变与 BeO 化学活性降低有关。如果在 1 200～1 300℃下煅烧后，氧化铍仍然能溶于无机酸，那么在 1 800℃下煅烧过或经过熔化的氧化铍则只溶于氟氢酸。汽态氢卤酸甚至在极强烈加热时，也不会与氧化铍发生反应；与氯化氢反应只是在有碳存在时才能进行。氧化铍能溶于融熔碱、碳酸盐和焦硫酸盐中，但不溶于碱的水溶液。

氧化铍不能由氢、钾、钠、镁和铝还原。接近熔点（2 000℃以上）时，氧化铍能被碳还原，随之生成碳化铍 Be_2C；只是在有能和铍生成合金的其他金属存在时，才可以将氧化铍还原成铍。目前广泛采用的制取铍铜中间合金的方法，便是以此为根据的。

氧化铍与硼和硅反应，分别生成硼化铍和硅化铍。在 1 100℃下并且当 Be:B = 2:1 时，反应可以进行到底。

由于氧化铍在核反应堆中广泛应用，因而对其在潮湿空气中的腐蚀、在水中加压下和在液态钠中的腐蚀应特别重视。研究发现在有水蒸气的情况下加热氧化铍时，则生成挥发性化合物：

$$BeO_{固态}+H_2O\longrightarrow BeO\cdot H_2O_{气态}$$

此反应的平衡常数的对数值为：

$$\lg K_p = 1.63 - 9\,060/T$$

由上式计算出的反应，在 1 400℃下的 ΔH 数值为：173 636 J/mol；ΔF = 121 336 J/mol。在1 000～1 550℃时，以约 1 000 m/h 的速度往氧化铍上通水蒸气时，得出的失重情况列于表 11.1-25。

表 11.1-25 失重情况表

温度/℃	1 000	1 250	1 400	1 500	1 550
失重/$mg\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$	0.01	0.22	0.76	1.83	2.6

氧化铍对其他融熔碱金属是稳定的，例如在 800℃下对于锂和钾；600℃下对于钙；而与融熔的铁、镍、钼、钍、铈和铂几乎完全不发生反应。在 1 800℃下与铌、硅、钛和锆可以发生反应。

氧化铍可以通过煅烧氢氧化铍或高温分解铍的各种盐类—硫酸盐、硝酸盐、碱式碳酸盐和碱式醋酸盐方法制得；但醋酸盐不能完全分解。

4.1.4 氧化铍的制备工艺

（1）工业氧化铍的制备工艺

从含铍矿石中提取工业氧化铍的工艺，依其分解矿石所使用反应剂和后续工艺的不同有多种方法，但有工业价值的方法只有氟化法、硫酸法和 60 年代发展起来的含铍硫酸盐萃取法。

我国工业氧化铍的制备工艺采用的是加熔剂硫酸盐法。其大致过程为：绿柱石与石灰石按比例（2:1）混合，经电弧炉熔融、水淬、研磨成细铍玻璃，然后用硫酸酸化，水浸、滤除硅渣得到铍、铁、铝的硫酸盐溶液。将溶液蒸发并加入硫酸铵，冷却结晶，铝以铝铵矾晶体析出。将除铝溶液稀释、经中和氧化除铁后，进一步提高 pH 值至 7.5，即得到 Be $(OH)_2$ 的沉淀，最后煅烧成工业氧化铍。工业氧化铍的制备工艺流程如图 11.1-8 所示。

美国布拉什－威尔曼公司硫酸法、萃取法、德古萨硫酸法、日本碍子氟化法、以及我国硫酸法生产的氧化铍质量情况列于表 11.1-26。

（2）高纯氧化铍的制备工艺

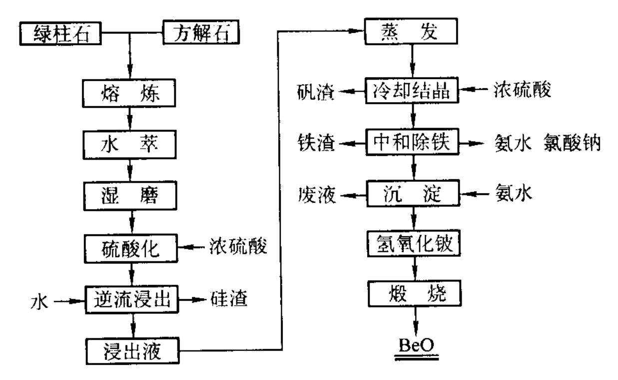


图 11.1-8 硫酸法制备工业氧化铍流程图

表 11.1-26 各种方法生产的工业氧化铍的杂质含量

%

杂质元素	布拉什硫酸法	布拉什萃取法	德古萨硫酸法	碍子氟化法	中国硫酸法
Fe	0.05	0.005	0.5	0.1	0.21
Al	0.15	0.04	0.5	0.1	0.21
Si	0.05	0.025	0.05	1.2	0.14
Ca	0.5	0.05	—	0.5	0.06
Mg	0.3	0.05	—	0.5	0.05
P	—	—	—	0.3	0.2
Na	0.15	0.01	—	0.5	0.3
F	—	—	—	1.0	0.3

高纯氧化铍的制取，各国采用的方法有很大的区别，其效果也不同，其主要工业方法有碱式醋酸铍蒸馏法、硫酸铍重结晶法、络合法。我国采用的是络合法，高纯氧化铍的制备工艺流程如图 11.1-9 所示。各种制取方法及产品的化学成分比较列于表 11.1-27；国产高纯氧化铍与美国 UOX 氧化铍质量对比列于表 11.1-28。

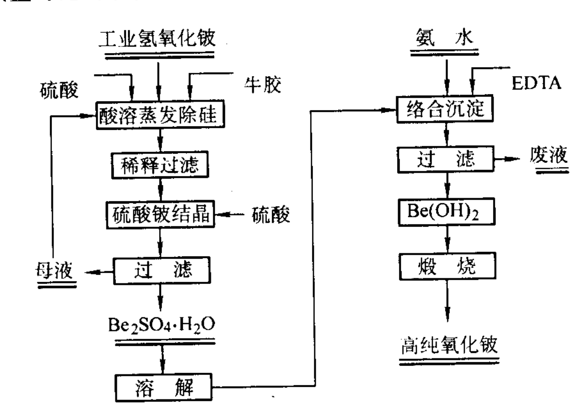


图 11.1-9 高纯氧化铍生产工艺流程图

4.2 氧化铍陶瓷

氧化铍陶瓷具有优异的导热和极好的电绝缘性能，高的强度与硬度，低的线胀系数，并易于金属喷镀。氧化铍陶瓷的这些优异性能实现了与金属部件之间的良好结合，从而被广泛应用于电子和微电子领域，如半导体和大型集成电路用散热基板、大功率晶体管组件、混合晶体管基片、存储器芯子、激光器用放电管部件、微波管的部件，阴极支撑架、散热片和散热窗、收集器绝缘子等。这些应用都要求有高的热消散率，氧化铍陶瓷是作为散热片应用的。通信工业使用氧

表 11.1-27 高纯氧化铍制取方法及化学成分 10^{-6}

国家及公司	方法	Fe	Al	Si	Mg	Cu	Ni	B	Cr	Mn	BeO/%
前苏联	碱式醋酸铍蒸馏法	7	18	50	<1	<2	<7	—	—	—	—
法国培西尼公司	硫酸铍重结晶法	130	1 100	<100	<3	<11	<0.5	<0.3	1	3	99.95
布拉什威尔曼公司	—	20	100	110	70	500	<2	<2	2	20	—
日本碍子公司	—	<20	<10	<100	<20	<5	<20	<0.5	<1	<10	99.9
水口山六厂	络合法	50	50	100	<3	<3	<3	<3	<3	<3	99.9

表 11.1-28 国产高纯氧化铍与美国 UOX 氧化铍质量对比 %

项目	湖南水口山六厂（典型值）	美国布拉什公司	
S	0.08～0.15	0.08	0.15
Al	0.002 5	0.004	0.01
Ca	0.001 5	0.003	0.005
Fe	0.003	0.002	0.005
Mg	0.001	0.002 5	0.005
Si	0.005	0.005	0.01
Na	0.02	0.002 5	0.005
K	0.004	0.001 5	0.005
灼失	0.5	0.5	1.0
BET 比表面	(8.5～11) m^2/g	(9～10) m^2/g	(9～12) m^2/g

化铍陶瓷作为基片材料，其性能优势，也就是使用中对高可靠性和对热消散性的需要，远远超过了价格因素。在微波应用和高速记忆电路中，氧化铍陶瓷也有着重要应用；氧化铍还是很好的激光管材料，可满足现代激光器功率日益提高的要求。现在，氧化铍最广泛的用途之一是汽车点火装置，此外还有用于高速传递信号的 IC 基片、仪表上的激光管、汽车零部件及制动装置、天线罩微波窗、火箭的头锥、等离子弧发动机的头壳和喷嘴都使用了氧化铍。由于氧化铍有良好的电绝缘性和抗热震性能，在当今喷气式飞机绝热材料的使用上，氧化铍比氧化铝用得更多。氧化铍陶瓷的耐高温、抗热震性能良好，是一种极好的耐火制品和坩埚材料，长期用于特种冶炼。氧化铍同样具有良好的核性能，所以氧化铍陶瓷件曾相当大量地应用于某些反应堆做慢化剂和反射体。氧化铍陶瓷产品的具体应用列于表 11.1-29。

表 11.1-29 氧化铍陶瓷的应用

产品	市　场
管	激光器气体充电通道
热电偶壳	2 000℃以下热电偶的绝热
细管	2 000℃以下热电偶的绝热
棒	绝缘件支架
圆片和帽盖	波长窗口，用于超高频（SHF）装置，热沉绝缘体和动力发生系统
铸造坩埚	用于熔融纯的、超纯的和难熔金属，合金，光学和工业玻璃
塑模坩埚	用于熔融纯的、超纯的和难熔金属，合金，光学和工业玻璃
板和晶体支架	吸热绝缘体，作为基片和晶体支架，用于超高频（SHF）装置
垫圈	吸热绝缘体，用于装配晶体管和二极管

表 11.1-30 国产氧化铍陶瓷件的质量性能

项目	测试条件	计量单位及符号	指标
密度		g/cm^3	2.85
氧化铍含量		%	99
气密性			通过
透液性			通过
抗折强度		MPa	140
抗热震性			通过
线胀系数	20～500℃	10^{-4}/℃	7～8.5
热导率	40℃	W/（m·K）	250
介电常数	1 MHz，20℃		6.5～7.5
	10 GHz，20℃		6.5～7.5
介质损耗角正切值	1 MHz，20℃	10^{-4}	4
	10 GHz，20℃	10^{-4}	8
体积电阻率	100℃	Ω·cm	10^{13}
	300℃	Ω·cm	10^{10}
击穿强度	DC	kV/mm	15
化学稳定性	1:9HCl	μg/cm²	0.3
	10% NaOH	μg/cm²	0.2

氧化铍陶瓷制品可采用传统工艺成形，诸如干压、等静压、挤压和粉浆浇铸。通常，向氧化铍中加入镁、铝或硅的氧化物，或它们的合成物以提高其烧结性能。国产氧化铍陶瓷件的质量性能列于表 11.1-30。氧化铍基片和铜－钨散热片的性能比较列于表 11.1-31。

表 11.1-31 布拉什威尔曼公司吸热基片材料的详细性能

项目	氧化铍	铜/钨 15/85－200	铜/钨 15/85－150	铜/钨 10/90－130
密度/$g·cm^{-3}$	2.85	16.20	16.0	16.90
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	8.0	7.1	7.1	5.6
热导率/$W·m^{-1}·K^{-1}$	300	200	150	130
比热容/$J·g^{-1}·K^{-1}$	1.046	0.171	0.171	0.160
抗拉强度/MPa	151.7	506.8	510	406.8
弹性模量/MPa	345	274	275	306
尺寸可能性/in	4×4	1×1	1×1	1×1

日本原子能研究所开发了包含有氧化铍的碳化硅陶瓷材料，与普通的碳化硅相比，导热性提高了两到四倍。氧化铍

作为烧结碳化硅时的添加剂，使最后产品密度提高。这种新材料潜在的应用领域，包括热交换器和核电站的内墙。

5 其他铍材料

5.1 铍镍合金

铍镍合金是一种耐高温、超高弹性导电合金，与铍青铜相比，其工作温度可提高 250~300℃，可用于性能要求比铍铜更为严格的场合，如精密机械、航空仪表上的自动导航元件、发条、继电器簧片；电传打字机簧片以及自动调温装置上的波纹管、隔膜、连接管和插口等。

国产铍镍合金的化学成分列于表 11.1-32；性能指标列于表 11.1-33。

表 11.1-32 铍镍合金的化学成分

主要成分/%			杂质含量/% ≤							
Be	Ti	Ni	Fe	Cu	Al	Si	Mn	C	S	P
1.9~2.5	0.4~0.6	余量	0.3	0.1	0.1	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01

表 11.1-33 铍镍合金的性能指标

状态	σ_b/MPa	δ_{10}/%	杯突/mm	Hv/kg·mm^{-2}	晶度粒/μm
固溶态	≤882	≥30	≥7	≤250	≤55
固溶－时效态	≥1 519	≥3	—	≥500	—

5.2 铍硅合金

美国核金属公司研制出一种铍－硅合金，此合金含有 62%的硅，易于铸造，冷却后不会形成大的空隙，它尤其适宜做镜体材料。

5.3 铍金属间化合物和铍基复合材料

铍金属间化合物以及复合材料具有高强度和耐高温性能，现正在研究开发中，这种材料有可能用于制做火箭喷嘴和超高音速飞机结构件。

布拉什·威尔曼公司制造的铍和氧化铍的金属基复合材料，又称 E 材料。这种材料主要由金属铍和氧化铍单晶小片组成，具有高的导热性和热容以及宽温度范围的尺寸稳定性，适合于制做陶瓷基片的集成包封（CuPack）、功率射频包封（8 + GHz）和高频包封（40 + GHz）等。通过改变铍和氧化铍的比例，能够改变材料特定的热学、物理学和力学性能。

5.4 氟化铍

氟化铍是无色到白色的具有吸湿性的粉末，熔化后便成为玻璃状物质。它在 25℃时的密度为 1.986 g/cm³；熔点为 787℃；沸点 1 327℃。用途主要是经镁还原后制取金属铍及其合金和用做化学试剂。

5.5 碳化铍

碳化铍是铍的一种化合物，密度为 2.30~2.44 g/cm³，晶格为萤石（CaF_2）类型，可以看成是甲烷的盐，其中的 C^{4-} 离子形成紧密的排列，而铍的阳离子则填充于其中。由于游离碳的数量和分散度的不同，碳化铍可呈黄色、红色、褐色或灰黑色等不同颜色，结晶形态有四面体、八面体和十二面体等，在高温下发生双晶作用。加热到接近熔点后，便会有碳化物分解后析出的石墨鳞片。

碳化铍的硬度大于碳化硅，但小于碳化硼。在空气中碳化铍对氧化作用的稳定性比石墨高。碳化铍的物理常数与化学常数列于表 11.1-34。

表 11.1-34 碳化铍的物理常数与化学常数

常数名称	数　值
熔点	约 2 200℃（分解）
在真空中的蒸发温度	2 100℃
在 30~100℃范围内的比热容	1.4±0.056 J/（g·K）
蒸气压力	
1 627℃	0.608 kPa
1 827℃	4.05 kPa
2 127℃	44.58 kPa
2 327℃	151.98 kPa
线胀系数/K^{-1}	
25~50℃	5.6×10^{-6}
25~200℃	7.7×10^{-6}
25~400℃	9.5×10^{-6}
25~600℃	10.5×10^{-6}
热导率 K_t	
300~950℃	$0.15\times10^{-4}+8\,t\times10^{-4}$ W/（cm·K）（±200%）

把铍和炭黑在惰性气体或真空中加热至 1 700℃可以制得碳化铍，产物中含碳化铍 95%。也可以用碳还原氧化铍来制取碳化铍，反应在 1 500℃开始，在 1 900℃（氩气气氛）碳化铍的产出为率 60%，产物中碳化铍含量为 90%左右。

5.6 氯化铍

无水氯化铍是一种极轻的白色或淡绿色结晶。固态氯化铍的密度因制取方法不同介于 1.847~1.901 g/cm³。（25℃）密度与温度的关系如下式：

$$\rho = 1.512 - 0.001\,1\,(t - 416)$$

蒸气密度在 635℃时为 2.733，在 785℃时为 2.714。当温度接近沸点时，氯化铍的分子将近有一半已经缔合，它们的成分相当于分子式 Be_2Cl_6。根据不同研究者的资料，氯化铍的熔点介于 404~440℃，升华温度为 477℃；熔化热为 12 552 J/mol，升华热为 125 520 J/g，汽化热为 112 968 J/mol。固态氯化铍的生成热为（470±17）×10³ J/mol，气态氯化铍为 347×10³ J/mol。氯化铍的蒸气压与温度的关系列于表 11.1-35。

表 11.1-35 蒸气压与温度的关系

温度/℃	291	328	346	365	384	395	411	435	461	487
P/kPa	0.133	0.666	1.333	2.666	5.333	7.998	13.332	26.664	53.328	101.325

熔融氯化铍的电导率较低，但比 $AlCl_3$ 大约高达 10 000 倍。

不同温度下的比电导率与当量电导率列于表 11.1-36。

表 11.1-36 熔融氯化铍在不同温度下的比电导率与当量电导率

温度/℃	451	466	472
比电导率	0.003 19	0.005 72	0.008 68
当量电导率	0.086	0.156	0.259

无水氯化铍是在 900℃和有碳存在下使氧化铍与氯发生反应或与含碳的各种氯化剂（光气、氯化硫、四氯化碳、四氯化硅）反应制得。

5.7 锑铍芯块

锑铍芯块是核电站二次中子源“点火”控制装置的重要配套元件，采用锑与铍的混合粉末模压制造。锑铍芯块的尺寸规格、物理化学指标要求列于表11.1-37。

表11.1-37 锑铍芯块的物理、化学指标要求

牌号	密度 /g·cm⁻³ ≥	化学成分/%										
		主成分		杂质含量≤								
		Sb + Be ≥	Be/ Sb + Be	BeO	H_2O	Fe	Si	Al	Mg	Pb	Mn	C
SbBe20-1 SbBe20-2	3.50	99	20.3~23.30	1.00	0.08	0.10	0.15	0.05	0.02	0.04	0.04	0.10

注：Sb + Be 含量包括 BeO 中的 Be 含量。

6 铍的化学分析与铍材料的性能检验

6.1 铍的化学分析

铍原料及铍材料（包括铍合金）的化学成分分析根据原料级别、产品要求与用途的不同，其检验项目有所不同，其分析元素与分析方法列于表11.1-38。

表11.1-38 铍的化学分析元素及分析方法

	分析元素	分析方法	执行标准	说明
金属杂质元素	Fe	1.10-邻菲罗啉分光光度法	GJB2513—1995	
	Al	8-羟基喹啉萃取分光光度法	GJB2513—1995	
	Si	钼蓝分光光度法	GJB2513—1995	
	Cu	原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Mn	原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Cr	二苯卡巴肼分光光度法	GJB2513—1995	
	Cd	石墨炉原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Zn	原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Pb	石墨炉原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Li	火焰发射光谱法	GJB2513—1995	
	Ni	原子吸收光谱法 电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995 内控标准	铍合金
	Ag	催化分光光度法	GJB2513—1995	
	Mg	原子吸收光谱法	GJB2513—1995	
	Sm	电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995	
	Eu	电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995	
	Gd	电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995	
	Dy	电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995	

续表11.1-38

	分析元素	分析方法	执行标准	说明
金属杂质元素	Co	5-Cl-PADAB分光光度法 电感偶合等离子光谱法	GJB2513—1995 内控标准	铍合金
	Ti	电感偶合等离子光谱法	内控标准	铍合金
	Zr	电感偶合等离子光谱法	内控标准	铍合金
非金属杂质元素	O	脉冲加热红外吸收法	GJB2513—1995	
	BeO	溴甲醇溶样ICP-光谱法	内控标准	
	C	高频燃烧红外法	内控标准	
	Be_2C	化学-电导法	GJB2513—1995	
	B	蒸馏-次甲基蓝分光光度法	GJB2513—1995	
	N	蒸馏-奈斯勒试剂分光光度法、蒸馏-盐酸滴定法	GJB2513—1995	
主要成分	Be	差减法计算 电感偶合等离子光谱法	内控标准	铍合金

6.2 铍粉末的检验

铍粉末的检验项目与检验方法列于表11.1-39。

表11.1-39 铍粉末的检验项目与检验方法

序号	项目	检验方法	执行标准
1	平均粒径	费氏粒径法	GB/T 3249—1982
2	粒度分布	库尔特法	
3	松装密度	斯柯特容量计法	ISO 3923/3
4	比表面积	计算法	

6.3 铍材料的性能检验

铍材料（包括铍合金）的力学、物理性能检验根据级别、牌号与用途的不同，其检验项目有所不同。其检验项目与方法列于表11.1-40。

表11.1-40 铍材料力学、物理性能检验

项目		检验方法	执行标准
力学性能	抗拉强度（σ_b）	金属室温拉伸试验方法	GB/T 228—2002
	屈服强度（$\sigma_{0.2}$）	金属室温拉伸试验方法	GB/T 228—2002
	伸长率（δ）	金属室温拉伸试验方法	GB/T 228—2002
	弹性模量（E）	金属弹性模量、泊桑比试验方法	GB/T 8653—1988
	剪切模量（G）	金属弹性模量、泊桑比试验方法（计算）	GB/T 8653—1988

续表 11.1-40

项目		检验方法	执行标准
力学性能	泊松比（μ）	金属弹性模量、泊桑比试验方法	GB/T 8653—1988
	断裂韧度（K_{IIC}）	金属材料平面应变断裂韧度试验方法	GB/T 4161—1984
	微屈服强度（σ_{MYS}）	铍材微屈服强度试验方法	GJB1855—1993
	冲击韧度（a_k）	金属沙比（U型缺口）冲击试验方法	GB/T 229—1999
物理性能	密度（ρ）	排水称重法	GB/T 3850—1983
	硬度（HRB）	金属洛氏硬度试验方法	GB/T 230—1991
	平均晶粒度（G）	金属平均晶粒度测定法	GB/T 6394—2002
热性能	比热容（c_p）	激光脉冲法	GJB2198—1994
	热导率（λ）	激光脉冲法	GJB2198—1994
	线胀系数（β）	激光脉冲法	GJB2198—1994
	热扩散系数（α）	激光脉冲法	GJB2198—1994
电磁性能	电阻率（ρ）	伏特安培法	内控标准
	剩磁（Br）	超导量子磁强计法	
无损检验	夹杂	X射线照相检验法	GJB1550—1992
	裂纹	X射线照相检验法	GJB1550—1992
	孔洞	X射线照相检验法	GJB1550—1992

7 铍的有害作用与防护

7.1 铍的有害作用

铍及其化合物对人体健康有毒害作用，短时间吸入大量铍及其化合物的微细粉尘或烟雾能造成急性肺炎和肺部病变，主要表现为急促的持续性咳嗽，呼吸困难，部分患者的急性病变会转变为慢性的持续性的病变，部分人群长时间接触低剂量含铍粉尘烟雾后，也会发生此种病变，称为铍肺，表现为胸闷、胸区疼痛、咳嗽、疲乏无力、体重减轻。急性感染还有可能表现为皮炎与结膜炎。早期患者由于发病急，没有掌握适当的医治方法，曾发生死亡病例，随着对铍毒作用的了解，对工业卫生措施和医治方法的掌握，铍的毒害已得到有效控制，死亡病例明显减少。

7.2 铍毒害作用的防护原则

1）改善生产工艺与设备，减少含铍粉尘或烟雾的产生。

2）生产设备配置局部排风，防止微细含铍粉尘烟雾的逸出，生产车间配置整体排风。

3）防止吸入或直接接触含铍有害物质，配备周到的防护服及有关用品，排出的含铍空气经过滤后再排入大气。

4）进行铍工作前的健康检查、排除易感人群。

5）对工作人员在工作期间进行定期体检，及时发现病变，调整工作岗位，停止接触。

6）对工作岗位、车间及厂区周围空气中的含铍量进行严密监控。

7）对工业性含铍废水进行除铍处理、过滤并对排出水中的含铍量进行监控。

7.3 铍在环境介质中的容许浓度

1）中国有色金属工业总公司1992年发布的《铍生产防尘防毒技术管理规程》规定：

① 车间空气中铍的最高容许浓度为1 $\mu g/m^3$，紧急职业浓度为25 $\mu g/m^3$（30 min内）；

② 厂区辅助车间空气中铍的最高容许浓度为0.1 $\mu g/m^3$；

③ 厂外防护监测地带及居民区空气中铍的月平均最高容许浓度为0.01 $\mu g/m^3$；

④ 高烟囱排放口排出废气中铍的浓度不超过15 $\mu g/m^3$；

2）美国原子能委员会铍咨询委员会建议的标准（1948年）：

① 在8 h工作日内，车间内空气中铍的平均浓度不应超过2 $\mu g/m^3$；

② 任何短时间内车间空气中铍浓度不得超过25 $\mu g/m^3$；

③ 铍厂周围月平均浓度不超过0.01 $\mu g/m^3$。

前两项建议于1972年为美国职业安全与健康管理机构采纳为公认标准，第三项建议于1974年为美国环境保护署采纳为有害空气污染物国家排放标准。

编写：聂大钧（西北稀有金属材料研究院）
付晓旭（西北稀有金属材料研究院）
夏洪先（西北稀有金属材料研究院）
刘文兴（西北稀有金属材料研究院）
王云贵（西北稀有金属材料研究院）

第2章 锆及锆合金

1 概述

1.1 锆的特性及用途

锆（Zirconium）的元素符号Zr，位于化学元素周期表中第五周期，为银白色金属，粉末呈黑色。

天然锆有五种同位素，相对原子质量为90、91、92、94及96。各种同位素吸收中子后，均产生（n、r）反应，Zr^{90}和Zr^{91}各自变成稳定同位素Zr^{91}和Zr^{92}；而Zr^{92}、Zr^{94}及Zr^{96}则生成Zr^{93}、Zr^{95}和Zr^{97}，这三种同位素不稳定，会进行β衰变，其半衰期分别为5百万年、65天及17小时。

金属锆具有优异的核性能，它的热中子吸收截面小，仅为$0.18\times10^{-28}\ m^2$，比许多做结构材料的金属为低，堆内辐照后，放射性也低。锆和铀的相容性好，锆合金在高温水和蒸汽中有很好的抗腐蚀性能，在堆内有相当好的抗中子辐照性能，锆合金有合适的力学性能和良好的加工性能。锆和锆合金是核动力反应堆的燃料包覆材料和其他结构材料。锆及锆合金的研究与发展，是与核工业的发展密切相关联的，最初是用于核动力舰船，后来则大力发展原子能发电站。截止20世纪末，世界上已有437座核电站运行，总发电量为22 235 kW·h。

锆和钛由于同处于元素周期Ⅳ-B族，因此，它们的化学性质和其他一些性能十分相近。

锆在室温时为密排六方结构（α相），在温度升高时，发生同素异晶转变，高温时转变为体心立方结构（β相）。锆的同素异晶转变温度为862℃。锆的熔点为1 852℃。

锆在酸、碱等介质中和钛一样，表现出良好的耐蚀性。锆及锆合金是优异的化工耐蚀结构材料。

锆，特别是锆的粉末，有很强的吸气能力，据资料报道，锆可吸收40%（原子）的氧或20%（原子）的氮，相当于1 g锆可吸收82 cm^3的氧或31 cm^3的氮。锆及锆合金粉优异的吸气性能在电气、烟火和弹药工业中被广泛应用，是电子、军工领域的重要材料。

1.2 锆的矿物资源

锆在地壳中的含量约220 g/t，按丰度，超过镍、锌、铜、锡、铅和钴等居20位。含ZrO_2 20%以上的矿物虽有十几种，但具有工业开采价值的矿物主要有两种：锆英石和斜锆石。锆英石（又名锆石）是正硅酸盐，化学式为$ZrSiO_4$，是分布最广的锆矿石，其ZrO_2的含量为64%～67%。斜锆石是不纯的氧化物，即天然ZrO_2，ZrO_2的含量96.5%～98.5%。锆英石大部分以海滨砂矿的形式存在，也有少量残坡积砂矿和原生矿。与锆英石共生的砂石有钛铁矿、独居石、金红石、磷钇矿等。所有的锆英石中都含有氧化铪（HfO_2）和放射性物质，铪的含量在1.5%～2.5%，放射强度一般在1×10^{-4} mCi/kg的数量级（1 Ci/kg = 3.7×10^{10} Bq/kg）。

全世界锆英石的基本储量约46 300 kt。澳大利亚是海滨砂矿的主要产地，锆英石的储量约14 000 kt，可采量8 000 kt，其次是南非、美国、印度等国。世界各国锆英石资源见表11.2-1。

斜锆石的主要产地是南非的法拉波瓦矿，它所生产的斜锆石几乎不含硅，精矿品位为97%～99% ZrO_2 + HfO_2。

中国锆矿储量约居世界第9位，主要砂矿分布在海南岛，广东湛江和汕头，广西的钦州地区和北部湾一带沿海、山东的石岛矿区。岩矿主要在内蒙、四川和云南。

表11.2-1 世界各国锆矿储量 kt

国家	美国	加拿大	巴西	前苏联	马达加斯加	塞拉利昂	南非
储量	3 628	—	226	2 721	90	453	3 083
基本储量	7 356	907	1 950	4 535	181	1 814	10 974

国家	中国	印度	马来西亚	斯里兰卡	澳大利亚	世界总计
储量	362	1 632	90	907	7 890	21 082
基本储量	907	2 721	181	1 360	13 514	46 300

1.3 锆（铪）的冶炼

锆和铪在矿石中共生，用一般方法很难分开。作为核反应堆应用的锆，要求其中铪的含量小于万分之一。所以分离锆、铪是提炼原子能级锆的重要工序和关键技术。锆铪分离的方法主要有分步结晶法，离子交换法，溶剂萃取分离法，氯化物选择性还原法和熔盐精馏法。目前工业上应用法国欧洲锆公司化工厂熔盐精馏分离制取四氯化锆（铪）和克劳尔法制取海绵锆的工艺，美国华昌公司用MIBK（甲基异丁基酮）萃取分离制取二氧化锆（铪）和克劳尔法制取海绵锆的工艺，基本流程如图11.2-1和图11.2-2所示。法国工艺有较高的生产效率，省掉了二次氯化，工艺流程短，而且较好地解决了环境污染。如制取一般工业锆，则无需分离铪，可用升华提纯法制成$ZrCl_4$后，就用镁还原法制得工业海绵锆。

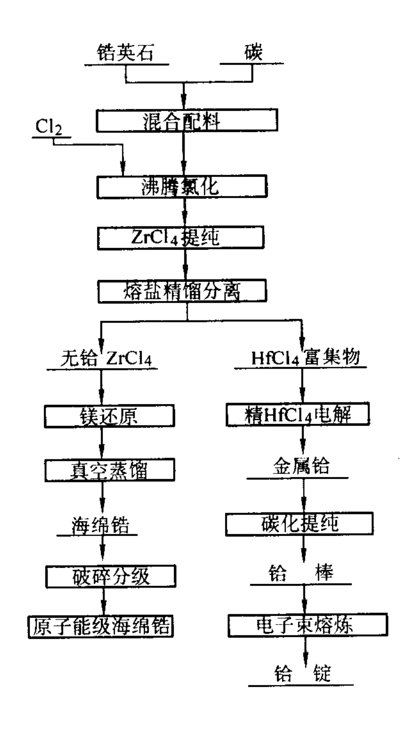


图11.2-1 法国欧洲锆业公司化工厂原子能级海绵锆铪生产工艺

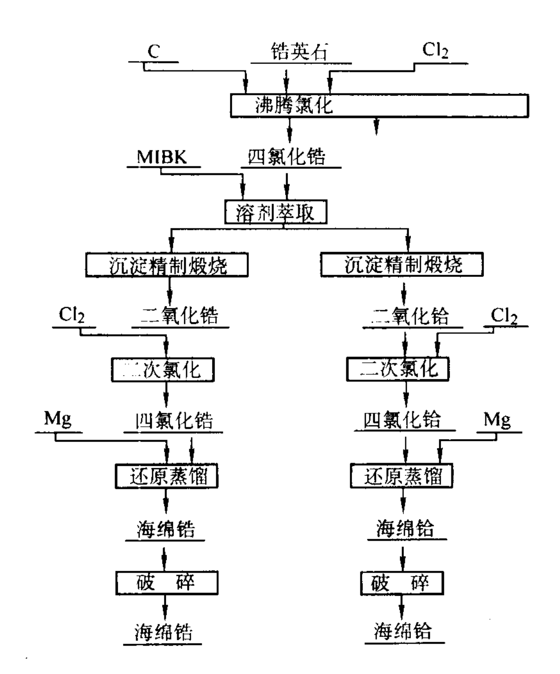


图 11.2-2　美国华昌公司原子能级海绵锆（铪）生产流程

2　锆的基本性能

2.1　锆的物理性能

纯锆的物理性能列于表 11.2-2。

表 11.2-2　锆的物理性能

名　　称	数　　值
原子序数	40
相对原子质量	91.22
原子半径/nm	0.145 2
离子半径/nm	0.074（Zr^{4+}）
熔　　点/℃	1 852 ± 2
沸　　点/℃	3 580 ~ 3 700
相变温度/℃	862
相变热 ΔH_t（862℃）/J	3 855
熔化热 ΔH_f/J	23 045
升华热 ΔH_s/J	595 600
转变熵（862℃）/J·K⁻¹	3.39
熵（298 K）/J·K⁻¹	38.92
蒸气压（1 949 ~ 2 054 K）/atm （1 atm = 1.013 × 10^5 Pa）	$\mathrm{Lg}P = -\frac{31\,066}{T} + 7.355\,1 - 2.415\times10^{-4}\,T$
热焓　$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298.16}$/J·g⁻¹ α - Zr，298 ~ 1 135 K β - Zr，1 135 ~ 1 400 K	$6.83T + 0.56\times10^{3}T^2 + 0.87\times10^{5}T^{-1} - 2\,378$， （$T$ 为 K）$7.27T - 1\,663$
摩尔比热容 c_p/J·mol⁻¹·K⁻¹ α - Zr，298 ~ 1 135 K β - Zr，1 135 ~ 1 400 K	$6.83 + 1.12\times10^{-3}T - 0.87\times10^{-5}T^{-2}$（$T$ 为 K）7.27
比热容（25℃）/kJ·kg⁻¹·K⁻¹	0.276 1
晶格常数/nm α - Zr，（20℃）	$c = 0.514\,756$ $a = 0.323\,115$ $c/a = 1.591\,1$

续表 11.2-2

名称	数值
β - Zr，（20℃） （862℃）	$a_0 = 0.354\,5$（外堆值） $a_0 = 0.360\,9$
线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$ 沿 c 轴，（0 ~ 600℃） 沿 a 轴，（0 ~ 600℃） 各向同性（0 ~ 600℃） （X 线测量） β 相膨胀系数	 $6.106 + 0.013\,98\,t$ $5.599 + 0.002\,241\,t$ $5.768 + 0.006\,154\,t$ 9.7
密度 ρ/g·cm⁻³ 20℃ 862℃（α） 862℃（β）	 6.51 6.39 6.44
电阻率 ρ/μΩ·cm 20℃ 862℃（α） 862℃（β）	 41 129 110
电阻温度系数/$10^{-4}K^{-1}$ 0 ~ 100℃ 0 ~ 862℃	 44 24.9
发射率 $E_{6\,500}$ 820 ~ 840℃ 1 020 ~ 1 540℃	 0.436 0.426

热导率 λ/W·cm⁻¹·K⁻¹

温度/℃	晶条锆（电弧熔炼并锻造）	海绵锆（电弧熔炼）
25	3.70	
50	3.66	3.65
100	3.58	3.54
142	3.51	
150	3.51	3.47
200	3.44	3.40
250	3.37	3.35
260	3.35	
300	3.28	3.29
400	3.23	

名称	数值
热离子功函数/V	4.1 3.7（光电测量）
霍耳系数/10^{-13}·V·cm·A⁻¹·T⁻¹	11.8
电化当量/mg·C⁻¹	0.236 3
超导转变温度/K	0.546 ~ 0.68
热中子截面　b 吸收截面/10^{-28}·m² （中子速度 2 200 m/s） 散射截面/10^{-28}·m² 同位素截面/10^{-28}·m²	 0.18 ± 0.02 8 ± 1
同位素　同位素丰度/%	
Zr^{90}　51.5	
Zr^{91}　11.2	0.1 ± 0.07
Zr^{92}　17.1	1.5 ± 0.12
Zr^{94}　17.4	0.25 ± 0.08
Zr^{96}　2.8	0.08 ± 0.04
	0.1 ± 0.1

2.2　锆的力学性能

纯锆的弹性性能见表 11.2-3，纯锆的室温拉伸性能见表 11.2-4。冷加工对海绵锆拉伸性能的影响示于图 11.2-3，纯锆的弹性模量随温度的变化示于图 11.2-4。

表 11.2-3　纯锆的弹性性能

性能名称和条件	晶条锆	海绵锆（电弧熔炼）
弹性模量/MPa		
室温，800～1 000 Hz	9.73×10^4	8.96×10^4
室温，静态	9.38×10^4	
切变模量（室温，5×10^6 Hz）/MPa	3.33×10^4	3.67×10^4
泊松比（室温）	0.33	0.35
可压缩性系数 $\Delta V/V$		
30℃	$10.97\times10^{-8}p\sim7.44\times10^{-14}p^2$	
70℃	$11.06\times10^{-8}p\sim7.80\times10^{-14}p^2$	

注：表中 p 为压强，MPa。

表 11.2-4　纯锆的室温拉伸性能

材料		晶条锆（纵向）		海绵锆（纵向）
状态		电弧熔炼，热轧，700℃退火 0.5 h	1 100℃，β 淬火	电弧熔炼，1 000℃锻造冷轧 30%，700℃退火 1 h
性能	屈服强度/MPa	85.4±3.4	268	263
	抗拉强度/MPa	204±3.5	369	443
	断面收缩率/%	42.5±1.5	55	—
	伸长率/%	40.8±0.6	—	30
	加工硬化系数	0.23±0.04	—	—

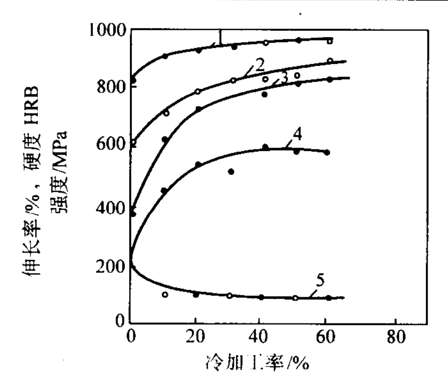


图 11.2-3　冷加工对海绵锆拉伸性能的影响

1—硬度；2—抗拉强度；3—屈服强度；4—比例极限；5—伸长率

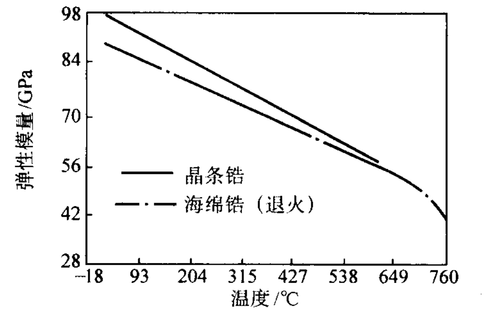


图 11.2-4　纯锆的弹性模量随温度的变化

2.3　锆的化学性能

锆和许多稀有难熔金属一样，属于活性金属，常温下金属锆表面生成一层保护性氧化膜，因而在空气中很稳定，与空气中的氧、氮几乎不发生反应，致密锆能长期保持其金属光泽。在加热时，则极易氧化，与氧、氮形成化合物，并在表面生成氧化物保护层。锆的外层电子排列为 $4s^24p^64d^25s^2$，化合价为 2、3、4 价，常见为 4 价。锆的稳定性比钛弱而比铪强，是一种强还原剂。锆的原料为海绵状，十分活泼，锆粉末，化学活性极高，粒度越细，活性越高，极易与气体、水发生反应，极易着火。

锆和氧的亲合力很大，氧压力为 1.0 kPa 时，在 200℃下，经 2 h 氧化，氧化膜厚度为 1.5×10^{-8} m，425℃时，氧化膜厚度为 5.0×10^{-7} m，氧在锆中的溶解度最高可达 60%（摩尔分数）。当氧压力为 1.3～26.7 kPa 时，按抛物线方程计算的锆氧化活化能为 134 kJ/mol。锆与氧在 400℃时迅速发生反应，在 650～700℃，则发生强烈反应，金属相可溶解 29%（摩尔分数）氧而形成固溶体。锆与氮的反应速度较与氧的反应速度低，在 400℃时，锆开始与氮反应。强烈反应发生在 600～700℃之间，反应先生成固溶体，当锆中氮超过 20%（摩尔分数）时，生成稳定的 ZrN 化合物。在 400～825℃范围内，锆吸收氮与时间的关系遵循抛物线速度定律。反应速度随氧化膜厚度的增加而降低。金属锆极易吸氢，温度高于 300℃时，锆便与氢气大量发生反应。锆与 CO_2、CO 和水蒸气在高温下发生反应，锆与 CO_2、CO 在 800℃反应生 ZrO_2 和 ZrC，锆与水蒸气在 300℃起反应，分别生成 ZrH_4 和 ZrO_2 的混合物。致密锆在温度为 200～400℃时易与氟、氯、溴、碘等元素发生反应，分别生成 $ZrCl_4$、ZrF_4、ZrB_4 和 ZrI_4，在一定条件下也可生成低价化合物。

锆在酸、碱等介质中，具有良好的耐腐蚀性能，图 11.2-5～图 11.2-8 是锆在硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的腐蚀曲线。表 11.2-5 列出锆在其他介质中的腐蚀性能。

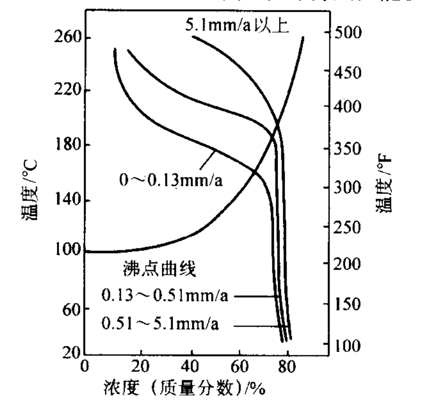


图 11.2-5　锆在硫酸中的腐蚀曲线

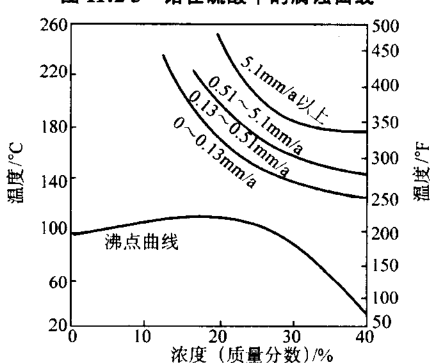


图 11.2-6　工业纯锆在盐酸中的腐蚀曲线

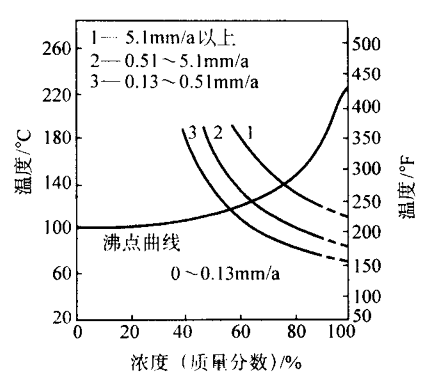


图 11.2-7 工业纯锆在硝酸中的腐蚀曲线

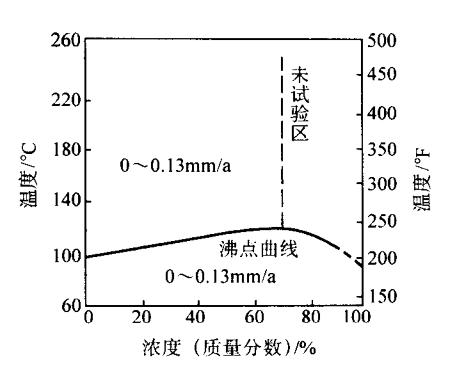


图 11.2-8 锆在磷酸中的腐蚀曲线

表 11.2-5 锆在不同介质中的腐蚀性能

介质	腐蚀速率/mm·a⁻¹	介质	腐蚀速率/mm·a⁻¹
王水（室温）	相互作用	氯化锰 20%，100℃	0.002 3
氢氟酸	迅速作用	氯化钠（饱和液） 100℃	0.000 5
乙酸 5%，100℃	0	氯化铵 10%，100℃	0.004 9
25%，100℃	0	氯化钙 25%，100℃	0.000 5
50%，100℃	0.000 7	氯化镁 42%，沸	0
99.5%（无水）（沸）	0	氯化钡 20%，100℃	0.001 8
蚁酸 10%，100℃	0.000 51	氯化锌 20%，沸	0
20%，100℃	0.000 51	酒石酸 50%，100℃	0.001 3
50%，100℃	0.000 76	盐酸苯胺 20%，100℃	0
乳酸 10%，100℃	0	氯化亚铁 2%，100℃	0.058
50%，100℃	0.001 28	5%，100℃	0.78
85%，100℃	0.001 78	10%，100℃	3.7
鞣酸 50%，100℃	0	氯化铜 10%，100℃	0.445
草酸 1.0%，100℃	0.006 3	2.5%，100℃	3.8
10%，100℃	0.013 0	氯化汞（饱和度）100℃	0
醋酐 65.43% + 醋酸 34.3% + 苯 0.27%	0.001 5	氯化铝 10%，100℃	0
氯醋酸 100%，100℃	0	氯气（干燥）	0.001 5
二氯乙酸 100%，100℃	0.214	（饱和水）（室温）	0.014 2
三氯乙酸 100%，100℃	11.60	（水蒸气饱和）（高温）	4.8
柠檬酸 25%，100℃	0	氯化氢 17%，38℃	0.004 9
50%，100℃	0	氢氧化钠 10%～15%，35～100℃	耐蚀好
氯化锡 5%，100℃	0	氢氧化钾 10%～40%，35～100℃	耐蚀好
氯化镍 20%，100℃	0	氢氧化铁 28%～40%，35～100℃	耐蚀好

3 常用锆及锆合金材料

作为工程用的锆材主要形式是：原生锆，如海绵锆和晶条锆；锆及其合金加工材，如铸锭、锻件、管材、棒材、板材、带材、箔材、丝材以及各种型材；锆复合材，如锆-铝、锆-钢、锆-镍；粉体材料等。锆及锆合金材料又分为核用和非核用两大类。

3.1 锆原材料的牌号和化学成分

3.1.1 二氧化锆牌号及化学成分

二氧化锆（Zirconium anhydride）为粉末状，呈白色或浅黄色，我国冶标规定的二氧化锆牌号及化学成分见表 11.2-6，表中 ZrO_2 - 01 和 ZrO_2 - 02 均为原子能级，供制取原子能级海绵锆用。

表 11.2-6 二氧化锆牌号及化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/% ≤										标准号	备注
	ZrO_2 ≥	HfO_2 / ($HfO_2 + ZrO_2$)	Fe	Ni	Mn	Ti	Al	Si	P	Na		
ZrO_2 - 01	96	0.010	0.75	0.01	0.01	0.05	0.04	0.08	0.5	0.5	YB/T 1713—1978	水含量不大于 1%
ZrO_2 - 02	96	0.015	0.75	0.01	0.01	0.05	0.04	0.08	0.5	0.5		

3.1.2 海绵锆牌号及化学成分

海绵锆（Sponge Zirconium），海绵锆呈浅灰色，我国冶标规定的海绵锆的化学成分列于表 11.2-7。其中，HZr-01、HZr-02 为原子能级，供生产核反应堆锆及锆加工材用；HZr-1 为工业级，供生产非核用锆及锆合金加工材用。

3.1.3 碘化法晶条锆

碘化法晶条锆也是一种生产锆及锆合金加工材的原料，其成分列于表 11.2-8。

表 11.2-7 海绵锆牌号及化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/%≤											
	Zr+Hf ≥	Hf	Al	B	Cd	Co	Cu	Cr	Cl	Fe	Mg	Mn	Mo
HZr-01	—	0.010	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.002	0.003	0.020	0.060	0.150	0.060	0.005	0.005
HZr-02	—	0.015	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.002	0.003	0.050	0.080	0.150	0.060	0.005	0.005
HZr-1	99.4	2.5~3.0	0.010	—	—	—	—	0.020	0.130	—	0.060	0.010	—

牌号	化学成分（质量分数）/%≤											标准号
	Ni	Pb	Sn	Si	Ti	V	W	O	C	N	H	
HZr-01	0.007	0.010	0.005	0.010	0.005	0.005	0.005	0.040	0.030	0.005	0.007 5	YB/T 652—1970
HZr-02	0.030	0.010	0.020	0.010	0.005	0.005	0.005	0.140	0.030	0.005	0.012 5	
HZr-1	0.010	0.005	—	0.010	0.005	0.005	—	0.10	0.050	0.010	0.012 5	

注：1. 平均粒度为3~25 mm，每批允许粒度为1~3 mm的产品不超过总量的5%；
2. HZr-1的布氏硬度不大于1 500 MPa。

表 11.2-8 碘化法晶条锆的化学成分（质量分数） %

元素	Al	B	Cd	C	Co	Cu	H	Hf	Pb	Mg	Mn
含量	0	—	—	0.01	—	<0.000 05	—	<0.01	<0.001	<0.001	<0.001
元素	Mo	Si	Ti	W	V	Sn	Fe	Cr	Ni	O	N
含量	0.001	0.003	0.001	—	—	<0.001	0.02	0.003	0.003	0.02	0.001

3.2 核工业用锆及锆合金牌号及化学成分

3.2.1 核工业用的主要锆及锆合金牌号对照表

核工业用的主要锆及锆合金牌号对照列于表11.2-9。

表 11.2-9 核工业用的锆及锆合金牌号对照

合金名称	中国（GB/T 8767—1988）	美国（ASTM B350—1980）	俄罗斯
原子能级纯锆	Zr-0	R60001	—
Zr-2	ZrSn1.4-0.1	R60802	—
Zr-4	ZrSn1.4-0.2	R60804	—
Zr-2.5Nb	—	R60901 R60904	E125

续表 11.2-9

合金名称	中国（GB/T 8767-1988）	美国（ASTM B350-1980）	俄罗斯
Zr-1Nb	—	—	E110（或H-1）
Zr-2.5Nb-0.5Cu	—	—	

3.2.2 核工业用锆及锆合金铸锭的化学成分

ASTM标准规定的核工业用锆及锆合金的化学成分列于表11.2-10。我国GB/T 8767—1988规定的核工业用锆及锆合金铸锭化学成分见锆-锡系合金部分（表11.2-33）。

表11.2-11列出核工业用锆及锆合金管、棒、板、带材的化学成分。

表 11.2-10 核工业用锆及锆合金铸锭化学成分

合金名称	化学成分（质量分数）/%≤								
	Sn	Fe	Ni	Cr	Fe+Cr	Fe+Ni+Cr	Nb	Al	B
R60001 原子能级纯锆（Zr-0）	0.005 0	0.150	0.007 0	0.020	—	—	—	0.007 5	0.000 05
R60802（Zr-2）	1.20~1.70	0.07~0.20	0.03~0.08	0.05~0.15	—	0.18~0.38	—	0.007 5	0.000 05
R60804（Zr-4）	1.20~1.70	0.18~0.24	0.007 0	0.07~0.13	0.28~0.37	—	—	0.007 5	0.000 05
R60901	0.0050	0.150	0.007 0	0.02	—	—	2.40~2.80	0.007 5	0.000 05
R60904（Zr-2.5Nb）	0.010	0.065	0.003 5	0.01			2.50~2.80		

合金名称	化学成分（质量分数）/%≤							
	Cd	Co	Cu	Hf	Mg	Mn	Mo	Si
R60001 原子能级纯锆（Zr-0）	0.000 05	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.012 0
R60802（Zr-2）	0.000 05	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.012 0

续表 11.2-10

合金名称	化学成分（质量分数）/%≤							
	Cd	Co	Cu	Hf	Mg	Mn	Mo	Si
R60804 (Zr-4)	0.000 05	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.012 0
R60901 R60904 (Zr-2.5Nb)	0.000 05	0.002 0	0.005 0	0.010 0.005	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.012 0
合金名称	化学成分（质量分数）/%≤							
	Ti	U①	V	W	C	N	H	O
R60001 原子能级纯锆（Zr-0）	0.005 0	0.000 35	0.005	0.010	0.027	0.006 5	0.002 5	②
R60802 (Zr-2)	0.005 0	0.000 35	0.005	0.010	0.027	0.006 5	0.002 5	②
R60804 (Zr-4)	0.005 0	0.000 35	0.005	0.010	0.027	0.006 5	0.002 5	②
R60901 R60904 (Zr-2.5Nb)	0.005 0	0.000 35	— 0.005 0	0.010	0.027 0.015	0.008 0 0.006 5	0.002 5	0.09~0.15 0.01~0.14

① 铀含量可不分析，但必须保证。
② ASTM B350—1996 规定氧的测定和报告在订货单上规定；ASTM B811—1990 规定 R60802、R60804 的氧含量为 0.09~0.16。最新修改的标准（2002 版）对化学成分要求没有变化。

表 11.2-11　核工业用锆及锆合金管、棒、板、带材化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/%≤							
	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	O	Fe+Cr+Ni	Fe+Cr
R60001	0.005 0	0.150	0.020	0.007 0	—	—	—	—
R60802	1.20~1.70	0.07~0.20	0.05~0.15	0.03~0.08	—	0.09~0.16	0.18~0.38	—
R60804	1.20~1.70	0.18~0.24	0.07~0.13	0.007 0	—	0.09~0.16	—	0.28~0.37
R60901	0.010	0.150	0.020	0.007 0	2.40~2.80	0.09~0.16	—	—
牌号	化学成分（质量分数）/%≤							
	Al	B	Cd	C	Co	Cu	Hf	H
R60001	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.027	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 5
R60802	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.027	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 5
R60804	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.027	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 5
R60901	0.007 5	0.000 05	0.000 05	0.027	0.002 0	0.005 0	0.010	0.002 5
牌号	化学成分（质量分数）/%≤							标准号
	Mg	Mn	Mo	N	Si	W	U	
R60001	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.008 0	0.012 0	0.010	0.000 35	ASTM①
R60802	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.008 0	0.012 0	0.010	0.000 35	B352—1985
R60804	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.008 0	0.012 0	0.010	0.000 35	B351—1985
R60901	0.002 0	0.005 0	0.005 0	0.008 0	0.012 0	0.010	0.000 35	B353—1983

① ASTMB 351—1985 为核设施用热轧或冷轧锆及锆合金棒材和线材；B352—1985 为板材、管板和带材，B353—1983 为锻制锆及无缝管和焊接管的牌号及化学成分，三个标准的成分要求相同。最新修改的 ASTM B352/B352M-02 对合金的化学成分要求没有变化。

3.3 其他工业（非核设施）用锆及合金牌号及化学成分

美国非核用的工业锆及锆合金列于表 11.2-12。一般设施用耐蚀锆基铸件的牌号及化学成分列于表 11.2-13。

3.4 工业用锆及锆合金材料产品规格

工业用锆及锆合金材料产品规格列于表 11.2-14。

表 11.2-12　美国非核用工业锆及锆合金锭牌号及化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/% ≤									标准号
	Zr + Hf ≥	Hf	Fe + Cr	Sn	H	N	C	Nb	O	
R60702	99.2	4.5	0.20（max）	—	0.005	0.025	0.05	—	0.16	ASTM B551/B551M - 02（2002）
R60703	98.0	4.5	—	—	—	0.025	—	—	—	
R60704	97.5	4.5	0.20 ~ 0.40	1.0 ~ 2.0	0.005	0.025	0.05	—	0.18	
R60705	95.5	4.5	0.2（max）	—	0.005	0.025	0.05	2.0 ~ 3.0	0.18	
R60706	95.5	4.5	0.2（max）	—	0.005	0.025	0.05	2.0 ~ 3.0	0.16	

注：1. 未在化学成分表中规定的元素和成分，其分析要求和极限值由供需双方协商确定。
2. 作为板、带、箔材供应的有 R60702、R60704、R60705 和 R60706 四个牌号，作为棒、线、无缝管和焊接管、锻件供应的有 R60702、R60704 和 R60705 三个牌号，化学成分要求相同于 ASTM B551/B551M - 02。

表 11.2-13　一般设施用耐蚀锆基铸件牌号及化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/% ≤										标准号
	Hf	Fe + Cr	H	N	C	O	P	Sn	Nb	残余元素总和	
702C	4.5	0.3	0.005	0.03	0.1	0.25	0.01	—	—	0.40	ASTM B752 - 85
704C	4.5	0.3	0.005	0.03	0.1	0.3	0.01	1.0 ~ 2.0	—	0.40	
705C	4.5	0.3	0.005	0.03	0.1	0.3	0.01	—	2.0 ~ 3.0	0.40	

注：1. 在表中未规定的元素和成分，其分析要求和极限值由供需双方协商确定；
2. 下列单个元素不超过 0.10%，其总和不超过 0.4%：Al、Cu、Ti、V、Sn（704 C 除外）；
3. 经供需双方协商，供方可提供锆和铪分别不小于 98.8%、96.7%、95.8% 的 702C、704C 和 705C。

表 11.2-14　工业锆和锆合金的产品规格

产品	规格/mm	
	核工业领域	非核工业领域
1）热加工棒		
圆截面	直径 6.38 ~ 203	12.7 ~ 152
方截面	边长 6.35 ~ 203	12.7 ~ 152
六方截面	对边 6.35 ~ 89	12.7 ~ 152
八方截面	对边 6.35 ~ 89	12.7 ~ 152
扁方截面	厚 3.2 ~ 38.1，宽 6.35 ~ 254	厚 3.75 ~ 38.1
2）锻造棒		
圆截面	直径 102 ~ 410	
方截面	边长 102 ~ 410	
3）冷加工棒		
圆截面	直径 9.5 ~ 152	12.7 ~ 100
方截面	边长 12.7 ~ 76.2	12.7 ~ 76.2
六方截面	对边 12.7 ~ 76.2	12.7 ~ 76.2
八方截面	对边 12.7 ~ 76.2	12.7 ~ 76.2
扁方截面	厚 6.3 左右，宽 9.5 ~ 114	厚 3.2 ~ 114，宽 9.5 ~ 114
4）丝		
圆截面	直径 0.076 ~ 12.7	0.076 ~ 12.7
方截面	边长 0.076 ~ 12.7	0.076 ~ 12.7
六方截面	对边 3.2 ~ 12.7	3.2 ~ 12.7
八方截面	对边 3.2 ~ 12.7	3.2 ~ 12.7

续表 11.2-14

产品	规格/mm	
	核工业领域	非核工业领域
扁方截面	厚 0.76 ~ 4.81，宽 1.6 ~ 9.5	厚 0.76 ~ 4.8，宽 1.5 ~ 9.5
5）无缝管和焊接管	外径 5 ~ 200	25 ~ 114
6）热轧板	厚 2.10 ~ 4.76 宽 610 以上 长 3 050 ~ 6 100	0.127 ~ 4.75 610 以上 3 050 以上
热轧带	厚 2.10 ~ 4.76 宽 88.9 ~ 610	2.10 ~ 4.76 88.9 ~ 610
冷轧板	厚 0.25 ~ 4.76 宽 4.76 ~ 610 长 5 000 ~ 6 100	0.25 ~ 4.76 4.76 ~ 610 1 500 ~ 6 100
厚板	厚 2.11 ~ 50.8 宽 2 134 ~ 3 050 长 -	4.75 ~ 50.8 1 500 ~ 2 500 以上 3 050 ~ 15 000 以上

3.5　锆及锆合金材料典型工艺

锆及其合金都有较好的加工性能和焊接性能，能被加工成不同规格的管材、板材（或带、箔材）、棒材、线材和型材以及深加工制品。图 11.2-9 示出锆材加工的一般工艺流程，表 11.2-15 ~ 表 11.2-18 列出核工业用的常规管材、板材和棒材的加工工艺。

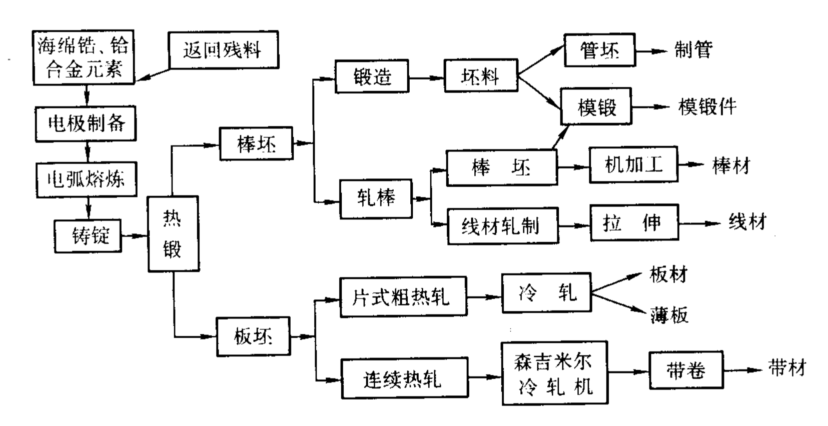


图 11.2-9 锆、铪材加工工艺流程

表 11.2-15 锆及锆合金铸锭制备工艺

序号	工序	纯锆	锆合金	工艺说明
1	原料处理	√		海绵锆挑选并烘干（真空烘箱）
2	中间合金制备			
3	组批混料	√	√	
4	配合金包		√	
5	压制电极	√	√	3 000 t 油压机
6	电极焊接	√	√	采用氩弧焊接
7	一次熔炼	√	√	真空自耗电弧炉熔炼
8	切底垫	√	√	
9	扒皮		√	
10	二次熔炼	√	√	真空自耗电弧炉熔炼
11	三次熔炼		√	必要时进行三次熔炼，如锆铌合金
12	扒皮、去头尾	√	√	
13	取样分析和检验	√	√	

注：在原料准备和电极配置中，加入返回料是很重要的工艺程序，残料的回收，可提高金属利用率，降低成本。国外返回残料的利用不超过 50%，正常控制在 30% ~ 37%。

表 11.2-16 核工业用锆合金管材加工工艺

序号	工序	工艺说明
1	铸锭检查	成分复验、外观检查和探伤
2	β 淬火	电炉中加热 1 030 ~ 1 050℃，保温 60 ~ 90 min，水淬
3	钻、镗孔、包铜套	
4	挤压	工频感应炉中加热 750 ~ 780℃①，保温 30 ~ 35 min，用 3 150 t 挤压机挤压
5	管坯修理	
6	冷轧与中间退火	经 3 ~ 4 道次 LG② 系列轧机轧制，中间退火温度 700℃，保温 1 h③，真空度 10^{-2} Pa ~ 10^{-3} Pa
7	精轧	经 3 ~ 4 道次 LD② 系列轧机精轧，总加工率大于 70%，Q 值为 3 ~ 5④
8	成品退火	可采用两种退火制度；再结晶退火，545 ± 5℃，保温 2 h；消应力退火，460 ± 5℃，保温 3 h
9	矫直	在辊式矫直机上进行
10	内表面酸洗	采用流动酸洗
11	外表面抛光	采用砂带抛光
12	尺寸测量及探伤	按 GB/T 8768—1988 要求进行
13	性能检验	
14	成品包装	

① 改进 Zr-4 合金管材挤压要求进行低温挤压，建议挤压加热温度不高于 650℃。
② 我国新建的西北锆管厂已采用国外先进的皮尔格轧机轧制工艺。
③ 改进 Zr-4 合金的中间退火温度也建议采用 600℃，保温 2 h ~ 2.5 h。
④ 皮尔格轧制 Q 值一般 > 2。

表 11.2-17 锆及锆合金板材加工工艺

序号	工序	工艺说明
1	铸锭检查	成分复验、外观检查和探伤
2	β 锻造	电炉中加热 950 ~ 980℃，保温 45 ~ 60 min，热锻成板坯，终锻温度 > 500℃
3	β 淬火	电炉加热 1 030 ~ 1 050℃，保温 45 ~ 60 min，水淬
4	刨铣表面	
5	α 热轧	加热温度 750 ~ 800℃，保温 30 ~ 35 min
6	冷轧破鳞，酸洗	也可用喷砂破鳞，然后酸洗，去除表面氧化皮
7	板坯表面修理	
8	冷轧及中间退火	中间退火温度 600℃ ~ 700℃，保温 1 h，真空度 10^{-2} ~ 10^{-3} Pa
9	成品精轧	在森吉米尔轧机上轧制
10	除油清洗	
11	成品退火	退火温度 540 ~ 600℃，保温 1 h，真空度 10^{-2} ~ 10^{-3} Pa
12	探伤及性能检测	
13	成品包装	

表 11.2-18　锆及锆合金棒材加工工艺

序号	工序	工艺说明
1	铸锭检查	成分复验、外观检查和探伤
2	β淬火	同表 11.2-16
3	挤压或热锻	挤压 3 150 t 挤压机或 600 t 挤压机，加热温度 700℃，30 ~ 45 min
4	冷轧或冷旋锻或拉拔和中间退火	中间退火温度 700℃/1 h
5	成品退火	再结晶退火 540℃ ± 5℃，保温 2 h 或 600℃ ± 5℃，保温 1 h 消应力退火 460℃ ± 5℃，保温 2 h
6	矫直	在辊式矫直机上进行
7	探伤及性能检验	
8	成品包装	

4　锆的成分分析

根据锆合金在核工业中应用需要，锆及其合金的成分分析已建立了相应的国家标准，主要方法列于表 11.2-19。

表 11.2-19　锆及锆合金中元素或杂质分析方法

元素或杂质	分析方法	分析范围（质量分数）/%	标准号
锡	1）碘酸钾滴定法 2）苯基荧光酮－聚乙二醇辛基醚分光光度法	0.50 ~ 3.00 0.001 0 ~ 0.045	GB/T 13747.1—1992 GB/T 13747.1—1992
铁	1，10－二氮杂菲分光光度法	0.10 ~ 0.250	GB/T 13747.2—1992
镍	丁二酮肟分光光度法	0.002 0 ~ 0.15	GB/T 13747.3—1992
铬	二苯卡巴肼分光光度法	0.002 0 ~ 0.20	GB/T 13747.4—1992
铝	铬天青 S 分光光度法	0.002 5 ~ 0.035	GB/T 13747.5—1992
铜	2，9－二甲基－1，10－二氮杂菲分光光度法	0.001 ~ 0.025	GB/T 13747.6—1992
锰	高碘酸盐分光光度法	0.001 ~ 0.010	GB/T 13747.7—1992
钴	亚硝酸 R 盐分光光度法	0.000 5 ~ 0.005	GB/T 13747.8—1992
镁	火焰原子吸收光谱法	0.001 0 ~ 0.010	GB/T 13747.9—1992
钨	硫氰酸盐分光光度法	0.003 0 ~ 0.020	GB/T 13747.10—1992
钼	硫氰酸盐分光光度法	0.002 5 ~ 0.025	GB/T 13747.11—1992
硅	钼蓝分光光度法	0.002 0 ~ 0.040	GB/T 13747.12—1992
铅	示波极谱法	0.000 5 ~ 0.030	GB/T 13747.13—1992
铀	催化示波极谱法	0.000 1 ~ 0.000 5	GB/T 13747.14—1992
硼	姜黄素分光光度法	0.000 05 ~ 0.000 25	GB/T 13747.15—1992
氯	氯化银浊度法	0.002 0 ~ 0.020	GB/T 13747.16—1992
镉	示波极谱法	0.000 02 ~ 0.000 5	GB/T 13747.17—1992
钒	苯甲酰苯基羟胺分光光度法	0.002 0 ~ 0.020	GB/T 13747.18—1992
钛	二安替比林甲烷分光光度法	0.002 0 ~ 0.025	GB/T 13747.19—1992
铪	发射光谱法	0.005 ~ 0.30	GB/T 13747.20—1992
氢	真空加热气相色谱法	0.001 0 ~ 0.030	GB/T 13747.21—1992
氧	惰气熔融库仑法	0.05 ~ 0.50	GB/T 13747.22—1992
氮	蒸馏分离－奈斯勒试剂分光光度法	0.002 0 ~ 0.020	GB/T 13747.23—1992
碳	库仑法	0.005 0 ~ 0.30	GB/T 13747.24—1992

5　锆及锆合金的应用

5.1　在核反应堆中的应用

锆具有优异的核性能，它的热中子吸收截面只有 $0.18 \times 10^{-28}\ m^2$，仅次于铍（$0.009 \times 10^{-28}\ m^2$）和镁（$0.06 \times 10^{-28}\ m^2$），与纯铝的 $0.22 \times 10^{-28}\ m^2$ 接近。锆合金如 Zr－2、Zr－4、Zr－1Nb 等的热中子吸收截面也只有 $0.20 \sim 0.24 \times 10^{-28}\ m^2$。用锆合金代替不锈钢作核反应堆的结构材料，可以节省铀燃料 1/2 左右。锆与铀的相容性好，锆和铀的扩散开始温度大于 750℃，比铝、镁、铍及其合金的高。锆合金在 300 ~ 400℃高温高压水和蒸气中有很好的抗腐蚀性能，在堆内有相当好的抗中子辐照性能。锆合金还有适中的力学性能和良好的加工性能。因此被用作核动力水冷反应堆的燃料包壳管和结构材料，如压力管、容器管、孔道管、导向管、定位格架、端塞和其他结构材料。这是锆材的主要用途，占整个锆加工材的 80%。

锆合金作为核动力堆的燃料包壳和结构材料，已有长期

的运行经验，Zr-2用作沸水堆的包壳材料，Zr-4用作压水堆和石墨水冷堆的包壳材料，Zr-2.5Nb用作重水堆和石墨水冷堆的压力管材料，是安全可靠的。表11.2-20是核工业常用锆合金的应用情况，表11.2-21和表11.2-22分别是压水堆和沸水堆先进燃料组件主要设计参数及锆合金材料的应用情况，表11.2-23是我国核电站锆材的使用情况。

表11.2-20 核反应堆常用锆合金应用情况

锆合金	反应堆堆型	用途
Zr-2	沸水堆（BWR）	燃料包壳管及其他结构材料
Zr-4	压水堆（PWR），坎杜堆（PHWR），低温供热堆	燃料包壳管、控制棒导向管、测量管、定位隔架、端塞、元件盒等
Zr-1Nb	俄式压水堆（VVER-400、VVER-1000）和沸水堆（RBMK）	燃料包壳管及其他结构材料
Zr-2.5Nb Zr-2.5Nb-0.5Cu	PHWR RBMK	压力管、工艺管、元件盒、隔环

表11.2-21 压水堆先进燃料组件主要设计参数

供货商	法杰玛公司（法国）	ABB-CE（美国）	西屋公司（美国）	西门子公司（德国）	俄罗斯
燃料组件类型	17×17-25（AFA3G）	16×16-5（System 80）	17×17-25（Performance+）	17×17-25（HTP）	六角形（VVER1000A）
燃料棒数/组件	264	236	264	264	312
燃料组件高度/mm	4 060.2	4 528	4 053	4 057	4 570
燃料组件宽度/mm	214.0	207	214	214	234.5
燃料棒长度/mm	3 863.4	4 112	3 852	3 853	3 837
燃料棒外径/mm	9.5	9.70	9.5（9.14）	9.5	9.1
燃料芯块高度/mm	13.46	9.91	11.5	9.37	9~11
燃料芯块直径/mm	8.19	8.27	8.19（7.84）	8.17	7.57
平均线功率密度/kW·m⁻¹	20.0	17.91	17.8	18.6	16.7
最高线功率密度/kW·m⁻¹	42	42.98	43	46	44.8
最高包壳温度/℃	400	①	①	①	①
最高燃料温度/℃	2 590	①	2 600	①	1 667
包壳材料	M5	Zr-4	ZIRLO	改进Zr-4	Zr-1%Nb Zr-1%Nb-1.3%Sn-0.35%Fe
包壳厚度/mm	0.57	0.635	0.57	0.61	0.63
定位格架材料	双金属	Zr-4	ZIRLO	改进Zr-4	Zr-1%Nb
定位格架数/组件②	8+3	10+1	2+6+3+1	8+3	15
最高燃耗/（GWd/tU）	60	60	55	70	60

① 根据核电厂运行条件而定。

② AFA3G、Perfomance+和HTP各有3层小格架；System80和Performance+分别有1和2层端部因科镍格架；Performance+有1层因科镍保护格架。

表11.2-22 沸水堆先进燃料组件主要设计参数

供货商	西门子（Simens）公司		西屋（Westinghouse）Atom	
燃料组件型号	ATRIUM™10A或B	ATRIUM™10P	SVEA 965	SVEA 96+
燃料组件类型	10×10	10×10	4×（5×5-1）	4×（5×5-1）
燃料棒数/组件	91①	91②	96	96
燃料组件高度/mm	4 470	4 470	4 421	4 481
燃料组件宽度/mm③	134	134	139.6	138.6
燃料棒长度/mm	4 081.4	4 081.4	3 991.6	4 152.6
燃料棒外径/mm	10.05	10.05	9.62	9.62
燃料芯块高度/mm	10.5	10.5	8.7	8.7

续表 11.2-22

供货商	西门子（Simens）公司		西屋（Westinghouse）Atom	
燃料芯块外径/mm	8.67	8.67	8.19	8.19
燃料芯块密度/$g\cdot cm^{-3}$	10.55（有衬里） 10.45（无衬里）	10.55（有衬里） 10.45（无衬里）	10.50	
平均线功率密度/$kW\cdot m^{-1}$	14.3	14.3	12.8	12.4
最高线功率密度/$kW\cdot m^{-1}$	47.0	47.0	—	—
包壳材料	Zr－2（锆衬里）④	Zr－2（锆衬里）④	Zr－2⑤	Zr－2⑤
包壳厚度/mm	0.605	0.605	0.63	0.63
定位格架材料	锆合金	因科镍	因科镍	因科镍
平均卸料燃耗/（GWd/tU）	65	65	41	48
组件最高燃耗/（GWd/tU）	70	70	45	60

①、②　分别含8根和12根短燃料棒，水棒占3×3个棒位。
③　指元件盒内宽度。
④　提高铁含量的锆衬里为选项。
⑤　Zr－Sn衬里为选项。

表 11.2-23　我国已商用和在建核电站锆材用量（换料）

电站/MW	品种	规格/mm	数量/根·年$^{-1}$	质量/t
秦山300	包壳管，Zr－4	ϕ10×0.7×3 200（425.8 g）	8 160	3.48
	棒材，Zr－4	ϕ11×30	16 320	0.34
大亚湾 900×2	包壳管， 低SnZr－4	ϕ9.5×0.57×3 820（397.5 g）	13 728×2	10.92
	棒材，Zr－4	ϕ11×30	27 446×2	1.02
	导向管，Zr－4	ϕ12.05×0.35×3 870（323.9 g）	1 248×2	0.81
	棒材，Zr－4	ϕ16×40	1 248×2	0.13
	棒材，Zr－4	ϕ13×40	1 248×2	0.04
	仪表管，Zr－4	ϕ12.05×0.35×3 920（328.1 g）	52×2	0.03
	格架，Zr－4 格架，Zr－4	214×44×0.6 214×44×0.4	1 644×2 12 480×2	0.12 0.69
岭澳 1 000×2	同大亚湾 900MW	同大亚湾 900MW	同大亚湾 900MW	同大亚湾 900MW
连云港 1 000×2	包壳管，Zr－1Nb	ϕ9.1×0.64×3 200（419 g）	17 064×2	14.03
	棒材，Zr－1Nb	ϕ10×30	68 256	3.08
	仪表管，Zr－1Nb	ϕ10.3×0.65×3 900	128	0.05
秦山600×2	同大亚湾　900MW	同大亚湾　900MW	同大亚湾　900MW	同大亚湾　900MW
秦山700×2	包壳管，Zr－4	ϕ13.08×0.42×492（53 g）	168 720×2	18.02
	棒材，Zr－4	ϕ14×6	337 440×2	4.04
	端板，Zr－4	91×91×1.52	9 120×2	1.5
	隔离块，Zr－4	8.26×2.29×0.64	711 360×2	0.48
	支承块，Zr－4	2.03×25.4×1.0	246 240	0.04

锆还用作核燃料的芯体组分。锆不仅熔点高、热中子吸收截面低、耐蚀性好，而且，锆还是在γ相铀中具有显著溶解度的很少几种元素之一。它与γ－铀互溶，可有效地稳定立方结构的γ－铀，从而有利于消除α－铀复杂结构的各向异性，提高其尺寸稳定性。由此可见，锆是改善铀－锆燃料性能的一种重要合金元素。例如，美国试验性沸水堆用5%铀、1.5%锆、铌做燃料。其中的合金元素锆可起细化晶粒、改善热循环的尺寸稳定性、改善耐蚀性和提高强度的作用。一些核潜艇用反应堆也用铀－锆合金作片状核燃料。希平港核电站点火区则用锆基6.33%铀合金作燃料。

氢化锆是优良的慢化材料。在各种轻元素中，氢的慢化性能最好。氢化锆不但具有高的氢核浓度，而且氢化锆或铀氢化锆可耐1 000℃以上的高温，它们的热导性好，加工工艺简便，抗辐照和耐腐蚀性能优良。特别是铀氢化锆反应堆具有很大的负反应性温度系数，这就使反应堆本身具有“固有的安全性”，因此氢化锆是“铀氢锆反应堆”的关键材料。

这种堆具有许多独特的性能，近年来得到了迅速发展。

美国的实用核辅助能源（SNAP反应堆）采用的也是铀氢锆元件，此外，铀氢锆元件代替MTR元件也取得了良好效果。

另外在新型锆合金应用研究方面，目前改进型Zr-4合金已投入工业应用。美国研究的ZIRLO合金、法国的M5合金和俄罗斯的E635合金已进入商用试验阶段。

5.2 在化工中的应用

锆在大多数有机酸、无机酸、强碱和某些熔融盐中都有优良的耐腐蚀性能，在化工中主要用作热交换器、洗提塔、反应器、泵和腐蚀介质管道等。如在过氧化氢生产中采用锆制水解管和浓缩管、在化肥生产中采用锆制尿素减压阀，TNT炸药生产中采用锆作硫酸转子流量计，染料工业中用锆作搅拌器等，解决了腐蚀问题和环境污染问题。

美国用于化工中的耐蚀锆合金有4种：Zr702、Zr704、Zr705和Zr706，适用于不同的化工介质和条件，产品代号为Zircadyne。其成分示于表11.2-12。这4种锆合金的耐蚀性能差不多，但力学性能相差很大。Zr705的屈服强度是Zr702的2倍。通常Zr705用在要求强度比较高的化工设备中，但在含有$FeCl_3$的硫酸介质中，Zr702和Zr704的耐蚀性能优于Zr705和Zr706。Zr706有足够的强度和高的延伸率，在制造栅栏式换热器时常被使用。

对锆材表面进行氧化预膜、喷涂或电镀其他金属，是提高锆的耐蚀性的有效方法。例如，锆在700℃/2 h的热空气中进行氧化预膜处理，能在锆的表面形成一层致密氧化膜，提高了锆的耐蚀和耐冲刷性能。预膜锆在70%硫酸介质中，于140℃下，年腐蚀速率只有0.005 2 mm，仅为纯锆的1/20，预膜锆的耐磨性也提高了2倍。

锆的复合材料的应用可节约锆的用量并大幅度降低成本。无论大型容器还是管道都可以采用内衬锆、外层用钢或其他材料的复合材料来制造。锆-钢复合材料在化工耐蚀设备上的应用已日趋广泛。

锆在石油化工中的应用实例列于表11.2-24。

表11.2-24 锆在石油化学工业中的应用实例

应用	性能	材料
1）生产食品和药物的设备	锆能符合处理有机物时，对设备耐蚀性的严格要求。在100℃下锆在甲酸和乙二酸中的腐蚀极少（比铌好），室温下对乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸都很稳定	金属锆及锆合金
2）人造纤维生产用拉模	完全可以用锆来代替钛和钽作金属拉模，可降低人造纤维的生产成本	金属锆及锆合金
3）各种容器和设备的衬里	金属锆板衬里的容器耐腐蚀。锆合金也用作镍合金和高温耐热合金钢的保护层	金属锆及锆合金
4）化工设备中的蒸汽喷嘴，耐酸排风扇叶，搅拌器，离心机，泵，阀，接管零件，机械封口，热交换器等，例如：	对腐蚀性介质的抵抗能力强，用以代替不锈钢	金属锆及锆合金
农药反应器	2.7 mm厚板制成，250 kg/台	金属锆
染料中间产品搅拌器	ϕ1.2 mm，75 kg/台	金属锆
双氧水水解管	ϕ25 mm×1 000 mm，1 800 kg/台	金属锆
焦炉回收硫反应罐	ϕ800 mm×3 m×11 m，1 400 kg/台	金属锆
酸再生塔	ϕ2 m×2 m，2 000 kg/台	金属锆
酸反应罐	ϕ2.4 m×3.8 m，350 kg/台	金属锆
乙烯生产反应器	ϕ1 m×1.5 m，100 kg/台	金属锆
乙烯生产设备中的阀门、管道	阀门，10 kg	金属锆

5.3 在其他工业方面的应用

锆有强烈的吸氢性能，可作储氢材料，其最大吸氢量相当于$ZrH_{1.93}$。

锆在电气、电子工业中用作吸气剂、栅极和电容器。在武器中可作炸药、爆燃剂、引信和热电池发射材料等，锆粉还被用在新型导弹上。利用锆的高熔点和高发射能力，锆还被用作等离子切割电极。

在冶金工业中，锆作为合金添加剂，可以改善合金性能。金属锆对O_2、N_2和S有较强的吸附作用，锆与N_2作用可改善钢的时效强化性能；锆的脱氢作用可减慢钢粒度的增长速度。所以锆常被制作成中间合金如锆铁、铝锆合金、锆铝铁、锆钒铁等作为脱氧剂和合金添加剂。主要应用于低合金钢、装甲钢、武器钢、不锈钢及高温钢。含锆合金作为灰口铸铁的改良剂，在高硫低锰铸铁中可中和硫的作用，提高铸铁的力学性能。锆在黑色冶金中的应用实例见表11.2-25。

表11.2-25 锆在黑色冶金中的应用实例

名称	性能和用途	材料
1）Fe-Zr合金	锆在冶炼时作脱气剂和清除剂，改善了钢铁的性能：提高了韧性、耐磨性、强度、塑性和抗蚀性能等	含锆铁合金
2）用于灰口铁变质处理的Si-Mn-Zr合金	Si-Mn-Zr合金具有强的石墨化作用，并能防止白口化，可获得具有下列力学特性的高强度灰口铁：最大破坏负载14 200 N，最大挠度8.3 mm，极限强度153 MPa（试样直径为30.5 mm）	含锆铁合金

续表 11.2-25

名称	性能和用途	材料
3）用于灰口铁变质处理的硅-钙或硅-锆合金	比较含1%硅的铁与1%锆合金对生铁的影响，表明以锆合金作为变质处理剂的铸铁有较大的挠度和较高的冲击韧度，采用含锆的铁合金制取的高强度灰口铁具有下列力学特性：最大破坏负载为19 500 N，最大挠度为9.25 mm，极限强度为179 MPa（试样直径为30.5 mm）；在团块混合料中加入1.2%Si和0.16%Zr能提高灰口铁的流动性并消除钢包中液体金属表面氧化膜	含锆铁合金
4）用于低硫铸铁变质处理的合金	含硫小于0.02%的铸铁中，加入0.13%～0.15%锆，其切削加工性能提高40%～45%，用高硅-锆合金处理的铸铁可得到完全是铁素体的结构	含锆铁合金
5）生产低铬锆钢的添加剂	锆是钢的强脱氧剂，并能脱硫，使晶粒细化以及作为氮化物的稳定剂（0.08%～0.15%C、0.5%～0.45%Mn、0.6%～0.9%Si、0.4%P、0.5%～0.15%Cr、0.05%～0.5%Zr）	含锆铁合金
6）熔炼C-Mn-Cr钢的添加剂	铬钢（10%～20%Cr、0.08%～0.1%Zr）用来制造金属管。含2%碳的某些钢中加入锆使抗冲击强度增大15%，这种钢可制造衬板。在35号钢中加入0.15%锆提高了液态流动性	含锆铁合金
7）镍-锆中间合金钢	钢中添加镍和锆得到耐酸合金，加入3%镍和0.35%锆，提高了合金的强度及可焊性	锆中间合金
8）用于熔炼滚珠轴承钢的硅锆合金	采用此种合金代替铝在滚珠钢中脱氧，减少了氧化物夹杂对金属的污染。这种钢与用铝脱氧的钢相比较，在弯曲时具有较高的疲劳极限和较高的冲击韧度	铁锆合金
9）不锈钢添加剂	加入锆可避免不锈钢中缺陷，一般以硅锆合金加入	硅锆合金
10）碳素钢添加剂	少量Zr（0.08%）能增加淬火钢的马氏体的淬透度和中间结构，并降低结晶速度	铁锆合金
11）高速切削钢P18（含18%W）和P9（10%W）的调质处理剂	在钢中加入0.05%～0.1%Zr后，P18钢中钨的用量减少到5%～6%，而P9钢中钨减少到4%，制成的刃具的切削速度可达140 m/s，而不加锆的钢刃具切削速度为74/s	铁锆合金
12）铬锆合金钢	含锆铬钢可代替铬镍钢	
13）Zr-Si-Fe合金	Zr-Si-Fe系合金含Zr12%～40%。高锆级含Zr35%～40%，Si47%～52%，Fe8%～12%，低锆级含Zr12%～15%，Si39%～43%，Fe40%～45%。用于钢铁冶金添加剂和特种电焊条	

锆也是有色合金新材料的重要合金元素或添加剂，如铜合金、铝合金、钛合金、镁合金和镍基超合金、镁锆合金作为某些镁合金用的中间合金，使合金的结晶细微化和高温增强，用于航空发动机构件。表11.2-26～表11.2-30分别列出含锆有色合金的应用实例。

表 11.2-26　含锆铜合金的应用实例

名称	性能和用途	材料
1）含6%Zr的Cu-Zr合金	用于导电合金和触点；美国研究采用这种合金生产热辐射管、开关。锆使青铜脱氧。用含6%以上锆的Cu-Zr合金可代替Cu-Be合金	锆中间合金
2）含0.02%～5.0%Zr的Zr-Cu合金	增加抗拉强度而且对Cu的良好导电性没有影响，加0.1%～5%Zr能改善Cu合金的物理性能，在应力下其持久强度达500 MPa，比未退火Cu的强度高50%	锆中间合金
3）做接触电焊电极的高电导Cu合金	在800℃时Zr提高了Cu的持久强度及热强度，Zr添加剂的影响明显优于其他元素。前苏联的MLI-5A合金在400～600℃时持久强度高于Cd青铜，且电导率也比Cd青铜高	锆中间合金
4）Cu-Cd合金添加剂	在含0.9%Cd的Cu-Cd合金中添加0.35%锆，使合金强度提高，而电导率不变	锆中间合金
5）用于消除Cu合金中有害杂质的锆铜合金	锆可以黏结Cu合金中易熔的金属杂质，如Pb、Sb、Bi，消除其有害作用	锆中间合金
6）电气设备用的铜合金	含少量Zr（0.01%～0.15%）的无氧铜基合金可用来制造整流器、高温电极和其他电气设备。纯铜或已知的合金与之比较，这种合金具有较高的再结晶温度	锆中间合金
7）Cu-Cr合金添加剂	Cu-Cr整流器合金在260℃工作温度下难于机械加工，而含0.25%Zr的新整流器铜合金热稳定性高，电导率大，易于进行机械加工	锆中间合金
8）铜制件的涂层	锆涂层能改善铜制件的物理、化学特性	锆中间合金

表 11.2-27 含锆铝合金的应用实例

名称	性能和用途	材料
1）在铝合金中添加锆	制造活塞的铝合金中加入锆可改善其热性能，含0.2%Zr的铝合金开始结晶的温度高于A-ZC铝合金（2%Si，3.25%Mn的铝合金）	海绵锆
2）铝合金中添加锆和锰的混合物	锆在合金结晶时作减速剂，合金开始结晶温度为400℃，若锰含量为0.8%则结晶温度提高为500℃。Mg-Cu-4%Al轻合金中加入锆能改善其可锻性，同时提高了结晶温度	锆中间合金
3）用锆熔炼铝-黄铜合金	合金中添加0.04%Zr，加强了在负荷作用下的抗破坏能力，而不会影响合金的蠕变极限	锆中间合金
4）Fe-Al合金添加剂	在Fe-Al合金中加入铈和锆添加剂，可使晶粒细化；而添加0.81%Zr和0.5%Ta使合金强度提高。铁铝合金中加0.05%~0.1%C和0.2%~0.4%Zr进行精炼使晶粒细化，不仅可以提高合金的机械强度，而且能改善合金的焊接性能	锆中间合金
5）Al-Mg合金添加剂	添加3%Zr使合金有良好的耐蚀性能。 添加0.5%~1.5%Zr可改善合金性能。可锻性Al-Zr合金（1.2~2.0Zr）用于制造电子管的栅极，也可作发电机线圈电线合金、航空工业用合金	锆中间合金

表 11.2-28 含锆镁合金的应用实例

名称	性能和用途	材料
1）高强度铸造合金：Elektron ZSZ	添加锆改善镁合金的结构、物理化学性能、抗腐蚀性能及压力加工性能；其组成是：4.5%Zn，0.6%~0.7%Zr，其余为镁。此合金在铸态下应力强度为120~140 MPa，（旧的镁铝合金为70~80 MPa），可以在750℃下工作，是良好的结构材料	锆中间合金
2）稀土镁合金	含稀土的镁合金中添加0.1%~0.3%Zr，能使晶粒减小到0.05~0.13 mm，锆量增加到0.4%~0.6%时则晶粒减少到0.025~0.05 mm。Elektron ZREI合金在高温下具有高的变形抗力，可用作喷气式飞机结构材料	锆中间合金
3）2-W_3合金	组成为3%Zn，0.7%Zr，其余为镁的合金，有很好的加工性能及抗蚀性	锆中间合金
4）Mg-Zn-Zr	此合金的抗蚀性比Mg-Al-Zn合金高，而Mg-Th-Cr-Zr合金适于在300℃左右的温度下工作，主要用在原子能工业上	锆中间合金

表 11.2-29 含锆钛合金的应用实例

名称	性能和用途	材料
1）50%Ti-50%Zr	钛-锆合金具有良好的吸气性，可作为炼铬电弧炉中的吸气剂	金属锆
2）Ti-13.8%Zr	含13.8%Zr的钛合金，在100℃盐酸溶液中放置70 h，其抗蚀能力提高5%。添加锆同样能提高抗硫酸和磷酸腐蚀的能力	金属锆
3）用于制造化工设备的含锆钛合金	组成为：2%~5%Cu，1%~9%Zr，3%~5%Mn，2.5%~3%Nb，其余为Ti。这种耐蚀合金于100℃的97%HNO_3中，在100 h内没有发现任何被腐蚀的痕迹，含9.14%Zr的钛合金耐蚀性最佳，可作化工设备的结构材料	金属锆
4）MST881型钛合金	此合金在343℃以上比304型不锈钢和A-280铁基合金，具有更高的瞬时强度	金属锆
5）生物钛合金	Ti15%-Zr4%-Nb4%-Ta0.2%-Pd合金具有良好的生物体相容性、力学性能和腐蚀疲劳特性；Ti29%-Nb13%-Ta4.6%-Zr合金弹性模量接近人体骨骼	金属锆

表 11.2-30 其他含锆有色金属合金应用实例

名称	性能和用途	材料
1）Nb-Ta-Zr合金添加剂	锆提高了合金的耐腐蚀性能及机械强度，组成为54%Nb、40%Ta，6%~7%Zr的合金可代替铂用来制造实验设备	金属锆
2）Ta-Zr合金	在电弧炉的铜坩埚中熔炼的锆基合金（含10%Ta）耐腐蚀性能好，合金的延伸率9%，面缩率15.3%，硬度HB为2 500 MPa，强度为880 MPa	金属锆
3）熔炼铌基合金	（1）含0.6Zr的铌基合金在高温下的性能优于纯铌 （2）Nb-Zr合金可作超导体	

续表 11.2-30

名称	性能和用途	材料
4) Mo-Zr合金	钼中较好的添加剂是 ZrO_2 和 TaO_2。含5%Zr的钼基二元合金硬度比纯钼大1倍。含0.1%~1%ZrO_2 或 TaO_2 的钼合金在980℃下试验100 h发现其极限强度比纯钼大2~3倍，含二氧化锆的钼合金在950~1 100℃在负载下的工作时间比一般钼合金提高1倍	金属锆或二氧化锆
5) Mo-Ti-Zr合金	用粉末冶金法制造了一种新的钼合金，含钛0.5%，锆0.08%，碳0.25。此种合金可以用制作火箭喷嘴，方向盘的操纵装置，返航器机翼前的元件	
6) 钼基合金	含0.5%Ti和0.07%Zr的钼合金用于制造超音速飞机中的主要边缘。合金特点：再结晶温度为1 595℃，1 315℃时的瞬时极限强度为380 MPa，1 690℃下的瞬时极限强度为98 MPa	锆中间合金
7) Zr-Os合金 Ti-Zr-Os合金	高强度、延性大	金属锆
8) Au、Ag合金添加剂	添加锆以提高硬度，含3.5%Zr的金合金的维氏硬度为2 400 MPa，含0.3%Zr的金合金用于制造电接触器，布氏硬度为2 000 MPa	锆中间合金
9) 熔炼铅青铜	添加锆保证铅的弥散分布，并防止了铅在合金中的偏析，高铅青铜中加入1.5%Zr效果较好	锆中间合金
10) 稀有金属冶炼中的还原剂	美国研究了从钐和铕的氧化物中提取高纯钐和铕时用锆还原剂较其他还原剂（铝、锗、钽）好	金属锆
11) Zr-Ni合金	Zr30Ni76，用于烟火，储氢材料	金属锆
12) 含锆铍铜	0.15%~0.5%Be，0.4%~1.25%Ni，0.025%Sn，0.06%~1.0%Zr，用于汽车电气配线，计算机、电信设备	
13) Ni-Pt、Ni-Cr-Zr合金	耐热合金，用于登月舱传热装置	金属锆
14) Fansteel 42钼合金	含Zr0.06%~0.12%，Ti0.4%~0.55%，C0.01%~0.04%，具有很高的再结晶温度和良好断裂韧性，室温下抗拉强度844~1 020 MPa，屈服极限938~950 MPa，可用于热发动机，飞机高温制件	金属锆
15) TZM、D-14、D36宇航用合金	TZM为Mo-0.5Ti-0.08Zr，D-4为Nb-5Zr，D-36为Nb-10Ti-5Zr，用于宇宙飞船零件	金属锆
16) 锆基材料	ASSTM计划中有5只飞船的头部有锆基材料制成的头锥	金属锆
17) Nb-Zr合金	Nb-1%Zr作ASSET宇宙飞行器的后前缘圆弧制件如挡热板等，因其具有足够强度和易加工性（6.3 mm厚板）；该合金大量用于制做高压钠灯	金属锆

锆及肌肉、骨骼和脑组织相容性好，可用来制作外科手术用的各种医疗器械和其他生物医用材料。锆及锆合金还被用来制做各种首饰以及高档装饰品。

5.4 锆的化合物及其应用

锆的化合物具有独特优异的性能，如耐高温、抗氧化、耐腐蚀、耐磨损、压电性和突出的核性能，使得它在许多工业部门，特别是高新技术产业部门，作为功能陶瓷和结构材料获得广泛应用。例如，ZrO_2 陶瓷用作狄索尔内燃发动机零件。据资料报道，使用 ZrO_2 增韧陶瓷的绝热内燃机热效率已由普通内燃机的30%提高到48%，美国正在开发这种绝热发动机。由于 ZrO_2 陶瓷硬度高、耐腐蚀性好、无磁、不导电，在现代刀具、磨具、医疗器械、人造关节、骨胳方面都取得广泛应用。在军事上 ZrO_2 被用来制作防弹盔甲。在加工工业中，ZrO_2 已用来制作陶瓷轧辊。在日常生活中，ZrO_2 用于制作表壳和人造多晶宝石。ZrO_2 陶瓷还用在光纤网络中作光纤接插件和跳接环，还用于氧传感器和氧化物固体燃料电池等高技术领域。据统计，锆的化合物占锆的总消费的90%，其余部分才是金属锆及其合金。锆化合物的品种繁多，其应用概括于表11.2-31。

表 11.2-31 锆化合物的应用

名称	化学式	性质	用 途
氢化锆	ZrH_2	浅蓝色，密度5.6 g/cm³，在约800℃下分解	原子反应堆减速材料，吸气剂，锆粉制造的中间产品
碳化锆	ZrC	灰黑色，密度5.6 g/cm³，熔点3 540℃	高温耐火材料，制造 ZrO_2、$ZrCl_4$ 的原料
氮化锆	ZrN	紫灰色，密度5.6 g/cm³	金属锆表面的硬质耐腐蚀薄膜
硼化锆	ZrB_2	银灰色，密度6.1 g/cm³，熔点3 040℃	耐热高温材料

续表 11.2-31

名称	化学式	性质	用途
氧化锆	ZrO_2	白色，密度 5.7 g/cm³，熔点 2 700℃	制造金属锆的原料，高级耐火材料，陶瓷颜料（瓷砖、卫生陶瓷砖），压电材料（点火器、声纳器件、超声波探测器），陶瓷材料（炉子内衬、坩埚、喷管、挤压模具），陶瓷加热元件，热屏蔽材料涂层，陶瓷纤维，固体电解质（测氧探头，燃料电池），玻璃（光学玻璃、相机镜头、玻璃抛光剂），人造宝石，催化剂
三氯化锆	$ZrCl_3$	褐色晶体，密度 3.0 g/cm³	聚丙烯等聚合催化剂
四氯化锆	$ZrCl_4$	无色，密度 2.8 g/cm³，吸潮分解	制造金属锆的原料，石油化工用催化剂
氯氧化锆	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	无色，溶于水	煤色颜料的原料，媒染剂，定色剂，石油工业，粘土稳定剂，毛料防火材料，除臭剂
氟化锆	ZrF_4	无色，溶于水	金属表面处理剂，催化剂，冶金添加剂
锆氟酸钾	K_2ZrF_6	无色，溶于水	金属表面处理剂，铝、镁等合金添加剂，焊接用助熔剂，制造金属锆的原料，毛料耐火剂，金属转换涂料
氟氧化锆	$ZrOF_2$		爆裂催化剂
硫酸锆	$Zr(SO_4)_2$	无色，溶于水	皮革白色鞣剂，羊毛处理剂，照相造纸业
碱色碳酸锆	$Zr(OH)_2CO_3$	无色，溶于酸及微碱溶液	锆皂（颜料干燥剂），制备锆石及其化合物
碱色硫酸锆	$Zr(OH)_2SO_4$	无色，溶于酸溶液	制造锆的其他化合物，皮革鞣剂
磷酸锆	$ZrO_2 \cdot nP_2O_5$	无色	高温离子交换剂，肾脏渗析膜，催化剂
碳锆酸酰铵	$(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$	无色，溶于水	造纸（减少黏结剂的水溶性），纺织品（杀菌处理），胶的防水剂，地板抛光剂，乳化颜料
碳锆酸酰钾	$K_2ZrO(CO_3)_2$	无色，溶于水	防炎剂
偏锆酸钙	$CaZrO_3$	熔点 2 350℃	陶瓷电容器添加剂
其他多种偏锆酸盐	$SrZrO_3$ $BaZrO_3$ $MgZrO_3$ $PbZrO_3$ $CoZrO_3$		陶瓷电容器添加剂
锆英石			耐火材料，铸造模砂
硅酸锆	$ZrSiO_4$	无色，密度 5.4 g/cm³，熔点 2 430～2 550℃	瓷釉遮光剂，耐碱玻璃添加剂，研磨剂
氢氧化氧锆	$ZrO(OH)_2$	白色，不溶于水	耐火材料原料，稳定剂，脱臭剂，吸附剂
醋酸氧锆	$ZrO(CH_3CO_2)_2$	无色，溶于水	石蜡乳化剂的防水剂（纺织品，纸张），照相（胶片硬化剂），耐火材料粘结剂
十三碳酸氧锆	$ZrO(C_{13}H_{25}O_2)$	不溶于水和甲醇，溶于苯、乙醚、四氯化碳	防水剂、乳化稳定剂、平滑剂、润滑脂填充料

6 锆合金

6.1 概述

6.1.1 核用锆合金的发展过程

锆合金的研究与开发与水冷反应堆的发展密切相关。20世纪50年代初，美国根据其核动力计划的需要相继研究了Zr－1、Zr－2、Zr－3和Zr－4，其中Zr－1（Zr－2.5Sn）和Zr－3（Zr－0.25Sn－0.25Fe）因没有实际应用价值而被淘汰。Zr－2合金自1955年首次服役于美国第一艘核潜艇虹鱼号，经过20多年的考核证明其作为沸水堆和压水堆的燃料元件包壳材料，以及作为压力管材料运行是可靠的。随着反应堆技术的发展，为了减少合金在运行过程中的氢化，研制出无镍Zr－2，进而发展成Zr－4合金，由于其抗氢脆性能优于Zr－2，60年代末，在压水堆上取代了Zr－2合金。Zr－4合金被用作压水堆、重水堆和石墨水冷堆的燃料元件包壳材料，其运行经验是相当成熟的。除了美国系统地发展Zr－Sn系合金外，前苏联则系统地研究了Zr－Nb系合金，1959年下水的原子能破冰船用Zr－1Nb合金作燃料包壳材料。Zr－2.5Nb是在Zr－1Nb的基础上发展起来的，用作重水堆的压力管材料，这两种合金也有长期的运行经验。

近二三十年来，随着核技术的发展，各国在提高反应堆运行的安全性、可靠性以及在降低核电成本的情况下，积极提高反应堆的运行参数，进一步提高燃料元件的燃耗，延长换料周期，降低核燃料的循环成本，提高堆芯冷却水温，改进反应堆的热效率，以达到高的堆芯功率密度和动力堆所追

求的长寿期。有的国家已计划将沸水堆的燃耗从30 GWd/tU提高到45 GWd/tU，压水堆从40 GWd/tU提高到60 GWd/tU。这就要求包壳材料承受更高的温度和辐照计量并保持高的稳定性，因而对锆合金的性能提出了更高的要求，主要是高燃耗和长服役期条件下的抗腐蚀性能、抗吸氢性能和更高的力学性能和辐照尺寸稳定性等。实验表明，传统的Zr-Sn合金已不能满足高燃耗组件的要求，研究和开发新型高性能锆合金变得十分活跃。其研究方向是：一方面对传统锆合金（Zr-2，Zr-4）进行成分调整；另一方面是开发性能更好的新型锆合金，同时改进加工工艺以提高性能。主要核国家竞相推出自己的新锆合金和高燃耗组件，并以此作为显示各自核反应堆发展水平的标志。

在改善传统锆-锡合金抗水侧腐蚀性能特别是抗高温蒸汽腐蚀性能研究方面，最为突出的研究成果是推出低锡Zr-4合金，进而发展了优化Zr-4合金。改进Zr-4合金是将常规Zr-4合金的标准锡含量控制在下限，铁和铬含量控制到上限，同时控制Fe+Cr总量和Fe/Cr比。优化Zr-4合金是在此基础上将氧、碳、硅这些过去被列在杂质范围内的元素，由于它们对合金强度和腐蚀性能有显著影响，已列入合金元素对其含量进行严格控制。对于Zr-2合金也有类似的研究结果，Sn含量控制在1.2%～1.5%（质量分数），同时取高Fe或高Fe，Ni。

改进Zr-4合金的性能，特别是抗腐蚀性能有显著提高。改进或优化Zr-4，由于没有超出Zr-4合金的标准成份范围，只进行了成分调整和严格限制，另一方面变化了加工工艺路线和改进了工艺技术，使性能得到显著提高，因而被迅速用于核工程，改进Zr-4被看作核用锆合金的第2代先进材料。

各国探索性能优于Zr-2和Zr-4的新型锆合金研究一直没有停止，进入20世纪80年代发展得更为活跃。新合金的研究被看作是发展水堆用第3代锆合金新材料。

6.1.2 合金元素及合金设计

锆的冶金学主要特征是它和氧有很强的亲合性、与合金元素有不同的反应类型（完全固溶或形成金属间化合物）、以及六方结构的强各向异性，从而导致在热加工之后形成一种织构化的材料。

作为核用锆合金的合金元素是有限的，在目前使用和研究的锆合金中，主要是Nb、Sn、Fe、Cr、V，还有Cu、Mo、Al等。

氧通常被看作杂质元素，但近年来的研究结果表明，在锆合金中，氧作为合金元素更为合理。氧是一个α稳定元素，它在Zr中占据八面体间隙，形成间隙固溶体扩展α相区。作为合金元素其含量通常在（800～1 600）$\times10^{-6}$。氧的作用是通过固溶强化增加屈服强度，当氧的含量为1 000 $\times10^{-6}$时，合金的室温屈服强度可增加150 MPa。氧对α-β转变的影响很大，氧含量增加，可使α相稳定到液相温度。在高温氧化时（模拟反应堆事故工况），可以发现在β淬火组织和氧化锆之间有一层氧稳定的α锆。

锡也是一种α稳定剂，在α和β相中它形成一种替代式固溶体。锡提高α-β转变温度，锡在α-Zr中的溶解度，300℃时小于0.1%，400℃时为0.5%，500℃时为1.2%，所以锡对α-Zr有明显的固溶强化效应。锡对改善锆的抗蠕变性能也很有效。工业应用的锆合金锡含量为1.2%～1.7%。最初考虑锡的作用是通过抑制氮的有害作用来提高合金的抗腐蚀性，现在用于压水堆（PWR）的锆锡合金如Zr-4，在改善加工工艺和控制氮含量的情况下，已将锡含量适当降低，以满足高燃耗对合金的性能要求。

铁、铬和镍有共同的特点，都是β-低共析体，在它们的相图中，这些元素都发生β相的共析分解反应。它们都降低α-β转变温度。铁在α-Zr中的溶解度为0.02%，在β-Zr中的最大溶解度为5.5%；铬在α-Zr中的溶解度小于0.16%，β-Zr中的最大溶解度为4.5%；镍在α-Zr中的溶解度极小，在β-Zr中的溶解度为1.9%。在通常的含量下，它们都完全可溶在β相中，溶解温度为835～845℃，即在α+β相区上部。对于Zr-Cr和Zr-Ni二元合金，第二相的稳定形式是Zr_2Ni或$ZrCr_2$。在Zr-Sn系合金中，Fe替代对应的过渡金属元素，其金属间化合物一般是Zr_2（Ni，Fe）和Zr（Cr，Fe）$_2$。在Zr-4合金中，沉淀相的Fe/Cr比与合金的名义成份相同。在Zr-2合金中，两类金属间化合物中都有Fe，名义成分与沉淀相成分之间关系比较复杂，Zr（Fe，Cr）$_2$中的Fe/Cr比以及Zr_2（Fe，Ni）中的Fe/Ni比范围更宽。Zr（Fe，Cr）$_2$的晶体结构是密排六方（C14）或面心立方（C15），取决于成分和热处理制度，常有层错特征。两种结构均属于Laves相。其平衡结晶学结构取决于Fe/Cr比，比值低于0.1和大于0.9为立方结构，介于两者之间为六方结构。

这些沉淀相的大小对合金性能有重要影响，特别是对腐蚀速率。用在压水堆中的Zr-Sn系合金，较大的沉淀相能更好地抗均匀腐蚀；而在沸水堆中，用具有均匀分布的细小沉淀相材料更好地抗局部腐蚀（如图11.2-10所示）。

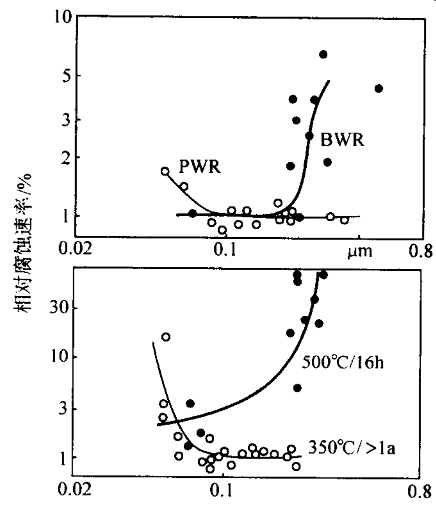


图11.2-10 锆-锡合金中沉淀相平均直径和腐蚀速率之间的关系
PWR—压水堆；BWR—沸水堆

铌是一种β稳定元素，在高温时，从纯β-Zr到纯β-Nb，是完全的替代式固溶体。在大约620℃和18%（摩尔分数）左右的Nb，发生单析转变。从β相区或α+β相区上部水淬时，富Nb的β相晶粒由马氏体转变分解成过饱和的α′密排六方相；随后在低于单析温度热处理则导致β′Nb沉淀在α′针状晶粒的孪晶界上。另外，通过对淬火结构的慢冷或时效可以从β相获得亚稳ω相，在ω相和原先β相间存在简单的取向附生关系。在Zr-1%Nb或Zr-2.5%Nb合金中，通常在α相中存在的微量杂质Fe不会被发现，因为它以亚稳固溶的形式留在β相中。

在锆合金沉淀相中常可发现另外一些微量成分，其中有面心立方ZrC和不同化学计量的Si或P化物（Zr_3Si、$ZrSi_2$、ZrP、Zr_3P）。硅常离析在Zr_2（Ni，Fe）沉淀相中。研究发现，C和Si对锆合金的堆内腐蚀行为有明显影响，因此，现今核用锆锡合金对C、Si的含量都有特别的要求。

法国研究的M5合金中，要求加入（10～35）$\times10^{-6}$ S，因为S能改善包壳管的高温抗蠕变性能。

铜、钼和铝对锆都有显著的强化作用，10%（摩尔分

数）的 Al 可大大提锆的抗蠕变性能，即使只有 1%（原子）的 Al，也有明显提高抗蠕变性能的效果。

到目前，各国先后推出的新合金有几十个，大致可以归纳为下列 4 个合金系：

1）Zr-Nb 系二元合金，Zr，0.2%～2.6%Nb；

2）Zr-Sn-（Fe，Cr）三元合金，Zr，0.2%～1.1%Sn，Fe，Cr（V，Mo，Ni，Te）；

3）Zr-Nb-（Fe，Cr）三元合金，Zr，0.2%～2.5% Nb，Fe，Cr（V，Cu，Te，Sb，Bi）；

4）Zr-Sn-Nb-（Fe，Cr）四元合金，Zr，0.2%～1% Sn，0.1%～1%Nb，Fe（Cr，V，Ta，Mo，Cu，Mn）；

锆合金的耐蚀合金化是合金设计的主要依据，但需要指出，锆-锡合金的研究表明，用于核反应堆的锆合金性能，如腐蚀、吸氢和力学性能等性能规范，和许多参数，如材料特征、材料加工工艺参数以及反应堆运行参数有着复杂的关联，可归纳为如图 11.2-11 所示。所以要获得一个综合性能好的新合金，必须综合考虑各种因素。锆合金的研究课题正是针对这些因素之间的关系而展开的。

对于压水堆和沸水堆使用的材料是不一样的，实验证明，对于压水堆，材料的堆内腐蚀性能作为合金元素含量的函数与堆外实验结果相符合，但对于沸水堆却不同。

许多合金在纯水或蒸汽中有极好的抗腐蚀性能，而在含锂（LiOH）水中却不耐蚀。先进的反应堆燃料元件处于含 Li 水的介质中（为保证有效的空泡份额），所以包壳材料在含锂水中的耐蚀性是新合金研究的重要课题之一。

目前，国外已完成堆外冷态和堆内热态试验，进入实用化阶段的主要新锆合金如表 11.2-32 所示。ZirLO，E635，M5 合金的研究已相当成熟，还有德国 KWU 研制用超低锡（ElS0.8）和高 Fe，Cr 合金包覆 Zr-4 管的 Duplex 复合包壳管，都可达到 60GWd/tU 以上的平均燃耗。

中子通量	中子积分通量	功率历程	燃耗	热传输	包壳温度	水化学	性能规范 / 工艺参数（运行参数｜材料特征）	化学成分	均质性	沉淀相	晶粒大小	再结晶	织构	尺寸	表面状况
	★		★		★		强度	★			★	★			
	★		★		★		延性	★	★		★	★			★
★	★		★		★		蠕变	★			★	★	★		
	★		★		★		生长	★			★	★	★		
★		★	★	★	★	★	腐蚀	★	★	★	★	★	★		★
			★	★	★	★	吸氢	★		★					★
	★		★				应力腐蚀开裂	★			★				★
	★		★		★		失水事故下的行为	★			★	★	★		
							熔炼	★	★						
							热锻造		★				★		
							β-淬火		★	★					
							中间轧制				★	★	★		
							中间退火			★	★				
							成品轧制				★	★	★	★	
							成品退火				★	★	★		
							表面处理（抛光）							★	★

图 11.2-11 材料性能规范，加工工艺参数，反应堆运行参数和材料特征之间的关系

表 11.2-32 正在发展的主要新锆合金

合金	名义成分（质量分数）/%						备注
	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	
ZIRLO	1.0	1.0	0.1	—	—	—	西屋公司
E635	1.2	1.0	0.4	—	—	—	俄罗斯
M5	—	1.0	—	—	—	0.12	法玛通
ELS0.8 和 PCA	0.8	—	0.3	-/0.2	—		西门子
NDA	1.0	0.1	0.27	0.16			日本
MDA	0.8	0.5	0.2	0.1			日本
NZ2	1.0	0.3	0.3	0.1			中国
NZ8	1.0	1.0	0.3				中国

我国西北有色金属研究院等单位联合对两种新锆合金进行了中试试验，其中 NZ2 合金在 360℃，400℃水中有好的抗均匀腐蚀性能，而且在 500℃过热蒸汽中有优异的抗疖状腐蚀性能，在 360℃加锂水中也有良好的抗腐蚀性能。

6.2　锆-锡系合金（Zircaloy）

6.2.1　Zr－2 合金（Zircaloy－2）

（1）Zr－2 合金的化学成分

我国国标 GB/T 8767—1988 规定的 Zr－2 合金的化学成分列表 11.2-33（同时列出原子能级纯锆和 Zr－4 合金的成分）。

表 11.2-33　国标 GB/T 8767—1988 规定的 Zr－2、Zr－4 和原子能级纯 Zr 的化学成分（质量分数）

牌号			Zr01（Zr－0）	ZrSn1.4－0.1（Zr－2）	ZrSn1.4－0.2（Zr－4）
化学成分/%	主成分	Zr	基	基	基
		Sn	—	1.20～1.70	1.20～1.70
		Fe	—	0.07～0.20	0.18～0.24
		Ni	—	0.03～0.08	—
		Cr	—	0.05～0.15	0.07～0.13
		Fe＋Ni＋Cr	—	0.18～0.38	
		Fe＋Cr	—		0.28～0.37
	杂质含量≤	Al	0.007 5	0.007 5	0.007 5
		B	0.000 05	0.000 05	0.000 05
		Cd	0.000 05	0.000 05	0.000 05
		Co	0.002	0.002	0.002
		Cu	0.005	0.005	0.005
		Cr	0.020	—	—
		Fe	0.15		
		Hf	0.010	0.010	0.010
		Mg	0.002	0.002	0.002
		Mn	0.005	0.005	0.005
		Mo	0.005	0.005	0.005
		Ni	0.007	—	0.007
		Pb	0.013	0.013	0.013
		Si	0.012	0.012	0.012
		Sn	0.005	—	—
	杂质含量≤	Ti	0.005	0.005	0.005
		U	0.000 35	0.000 35	0.000 35
		V	0.005	0.005	0.005
		W	0.010	0.010	0.010
		Cl	0.010	0.010	0.010
		C	0.027	0.027	0.027
		N	0.006 5	0.006 5	0.006 5
		H	0.002 5	0.002 5	0.002 5
		O	0.16	0.16	0.16

注：1. 铀含量出厂时不做分析，但必须保证。
2. 需方对氧含量有特殊要求时，可由双方协商确定。

需方从产品上取样进行化学成分分析时，其允许偏差应符合表 11.2-34 的规定。

表 11.2-34　成分分析时规定范围的允许偏差

元素	按表 11.2-33 规定范围的允许偏差/%
Sn	0.050
Fe	0.020
Cr	0.010
Ni	0.010
Fe＋Cr	0.020
Fe＋Cr＋Ni	0.020
O	0.020
所有的杂质元素	20 μg/g 或规定极限的 20%，取较小者

（2）Zr－2 合金的主要性能

Zr－2 合金的物理性能见表 11.2-35，力学性能见表 11.2-36～表 11.2-39。

表 11.2-35　Zr－2 合金的物理性能

弹性模量 E/MPa	温度/℃	数值/10^4
	20	9.87
	100	9.36
	200	8.70
	300	8.05
	350	7.73
	400	7.40
	500	6.75
切变模量 G/MPa	温度/℃	数值/10^4
	20	3.51
	100	3.31
	200	3.06
	300	2.82
	350	2.69
	400	2.57
	500	2.32

续表 11.2-35

导热系数 λ/W·cm^{-1}·K^{-1}	温度/℃	数值
	100	0.179
	200	0.180
	300	0.196
	350	0.210
	400	0.224
电阻系数 ρ/Ω·cm	温度/℃	数值/10^5
	100	8.53
	200	9.86
	300	11.05
	350	11.54
	400	11.98
密度（室温）/g·cm^{-3}	室温 12.5℃	6.55
熔点/℃	1 758	
线胀系数 α/K^{-1}	温度/℃	数值/10^{-6}
（平均升温速度 100℃/h）	100	6.42
	200	6.11
	300	5.87
	350	5.77
	400	5.69
相变点/℃	（开始温度）	（终了温度）
膨胀法，升温	816	950
（速度 100℃/h）降温	937	780
比热法	810	972
热分析法	814	
比热容 c_p/J·kg^{-1}·K^{-1}	温度/℃	数值/10^{-4}
	100	2.80
	200	2.87
	300	2.97
	350	2.99
	400	3.03
泊松比 μ	温度/℃	数值
	20	0.41
	100	0.41
	200	0.42
	300	0.41
	350	0.42
	400	0.44
	500	0.46

表 11.2-36 Zr－2 合金管材标准拉伸性能（退火状态）

温度/℃	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
室温	≥420	≥250	≥14
350	≥230	≥115	≥20

表 11.2-37 Zr－2 合金的冲击性能

温度/℃	冲击韧性/10^{-6}J·m^{-2}
17	1.13～1.27
200	6.17～6.34
375	10～11.3

表 11.2-38 Zr－2 合金的疲劳性能

温度/℃	最大应力/MPa	循环次数	备注
400	160	(0.2～0.5)×10^6	断
400	140	1×10^7	停

表 11.2-39 Zr－2 合金的蠕变性能

温度/℃	应力/MPa	时间/h	第二阶段蠕变速率/10^{-2}h^{-1}
400	140	65	0.064 9
400	140	70	0.060 7
400	140	70	0.059 8
400	140	75	0.066 2
400	160	25	0.251 9
400	160	25	0.298 7
400	160	30	0.203 8
400	160	30	0.255 5

6.2.2 Zr－4 合金（Zircaloy－4）

（1）Zr－4 合金的化学成分

Zr－4 合金的化学成分见前面的表 11.2-33，表 11.2-40 是改进 Zr－4 合金主成分与传统 Zr－2 和 Zr－4 的比较。表 11.2-41 是我国秦山电站用的 Zr－4 合金的实测化学成分。

表 11.2-40 改进 Zr－4 合金与传统 Zr－4 合金的比较（质量分数） %

合金元素	常规 Zr－2	常规 Zr－4	改进 Zr－4
Sn	1.20～1.70	1.20～1.70	1.20～1.50
Fe	0.07～0.20	0.18～0.24	0.18～0.24
Cr	0.05～0.15	0.07～0.13	0.07～0.13
Ni	0.03～0.08	—	—
Fe + Ni + Cr	0.18～0.38	—	—
Fe + Cr		0.18～0.38	0.28～0.37
O	<0.16	<0.16	0.09～0.16
C	<0.027	<0.027	0.008～0.020
Si	<0.012	<0.012	0.005～0.012

表 11.2-41 我国秦山电站用的 Zr－4 合金材料实测化学成分

合金元素	主成分分析结果（质量分数）/%		
	Sn	Fe	Cr
管材	1.40～1.60	0.18～0.21	0.10～0.11
板材	1.40～1.50	0.22	0.11
棒、线材	1.40～1.50	0.19～0.22	0.08～0.11

杂质元素及含量（质量分数）/%

Al	B	Cd	Cl	Co	Cu
<0.005	<0.000 05	<0.000 05	0.003	<0.002	<0.002
Hf	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb
<0.01	<0.002	<0.001 4	<0.002	<0.005	<0.001 4
Si	Ti	U	V	W	
<0.005	<0.001 4	<0.000 3	<0.001 4	<0.001	

材料	O	C	N	H
管材	0.09	<0.008	0.002	0.002
板材	0.10～0.11	<0.005	0.003	0.000 7～0.001 0
棒、线材	0.10～0.12	<0.005	0.002	0.002

（2）秦山电站使用的国产 Zr－4 合金的主要性能测试结果

1）物理性能

① 室温密度 $\rho = 6.56\ g/cm^3$。

② 熔化温度范围为1 831～1 849℃。

③ 相变温度　加热时，由α相至β相的相变开始温度为810℃，终了温度为965℃；冷却时，由β相至α相的相变温度为930℃，终了温度为750℃。

④ 比焓和定压比热容　比焓 h、平均定压比热容 $\overline{C}_p$ 和真定压比热容 C_p，可用下面的公式表述：

$$h = -3.159\ 23 + 0.272\ 964t + 5.559 \times 10^{-5} t^2$$
（$t = 227 \sim 750$℃）

公式相对标准偏差 $\sigma = 1.32\%$

$$\overline{C}_p = 0.293\ 280 + 2.812\ 94 \times 10^{-5} t^2 + 1.471\ 72 \times 10^{-8} t^2$$
（$t = 227 \sim 750$℃）

公式相对标准偏差 $\sigma = 0.6\%$

$$C_p = 0.271\ 368 + 1.171\ 27 \times 10^{-4} t - 5.261 \times 10^{-9} t^2$$
（$t = 27 \sim 750$℃）

表11.2-42列出比焓、平均定压比热容和真定压比热容的计算值。

表11.2-42　比焓、平均定压比热容和真定压比热容的公式计算值

t/℃	h/J·g^{-1}	$\overline{c}_p$/J·g^{-1}·K^{-1}	c_p/J·g^{-1}·K^{-1}
50	—	—	0.277 2
100	—	—	0.283 0
150	—	—	0.288 8
200	—	—	0.294 6
250	68.56	0.301 2	0.300 3
300	83.73	0.303 0	0.306 0
350	99.19	0.304 9	0.311 7
400	114.9	0.305 3	0.317 4
450	130.9	0.308 9	0.323 0
500	147.2	0.311 0	0.328 6
550	163.8	0.313 2	0.334 2
600	180.6	0.315 5	0.339 8
650	197.8	0.317 8	0.345 3
700	215.2	0.320 2	0.350 8
750	232.8	0.322 7	0.356 3

⑤ 热扩散率和热导率　热扩散率 α 和热导率 λ 可用下面的表达式：

$$\alpha = 7.128 + 1.61 \times 10^{-3} t - 3.12 \times 10^{-7} t^2 + 1.47 \times 10^{-9} t^3$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

公式相对标准偏差 $\sigma = 2.3\%$

$$\lambda = 13.521 + 6.19 \times 10^{-3} t + 9.90 \times 10^{-7} t^2 + 4.72 \times 10^{-9} t^3$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

公式相对标准偏差 $\sigma = 2.0\%$

表11.2-43是热扩散率和热导率计算值。

表11.2-43　热扩散率和热导率计算值

t/℃	α/10^{-6}m^2·s^{-1}	λ/W·m^{-1}·K^{-1}
20	7.160	13.65
100	7.287	14.15
200	7.449	14.84
300	7.623	15.59
400	7.816	16.46
500	8.039	17.45
600	8.300	18.61
700	8.606	19.96
800	8.969	21.52

⑥ 轴向线膨胀　棒材的相对线膨胀，对消应力Zr-4合金棒材试样，适用下面的公式：

$$\Delta l / l_o = -1.359\ 3 \times 10^{-2} + 5.880\ 4 \times 10^{-4} t - 8.233\ 1 \times 10^{-8} t^2$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

相对标准偏差 $\sigma = 0.5\%$

对于完全再结晶Zr-4合金试样，适用下面公式：

$$\Delta l / l_o = -1.805 \times 10^{-2} + 6.273\ 6 \times 10^{-4} t - 1.246\ 8 \times 10^{-7} t^2$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

相对标准偏差 $\sigma = 0.5\%$

计算值列于表11.2-44和表11.2-45。

表11.2-44　消应力态棒材线胀值及平均线胀系数

t/℃	$(\Delta l / l_o)$/%	$\overline{\alpha}$/10^{-6}K^{-1}
100	0.044 4	5.548
200	1.100 7	5.596
300	0.155 4	5.550
400	0.208 5	5.486
500	0.259 8	5.413
600	0.309 6	5.338
700	0.357 7	5.260
800	0.404 1	5.181

表11.2-45　再结晶态棒材线胀值及平均线胀系数

t/℃	$(\Delta l / l_o)$/%	α/10^{-6}K^{-1}
100	0.043 4	5.430
200	0.102 4	5.691
300	0.158 9	5.676
400	0.212 9	5.604
500	0.264 5	5.510
600	0.313 5	5.405
700	0.360 0	5.294
800	0.404 0	5.180

管材的相对线膨胀，对消应力Zr-4合金管材试样，适用下面的公式：

$$\Delta l / l_o = -1.562\ 3 \times 10^{-2} + 6.107\ 6 \times 10^{-4} t - 1.325\ 4 \times 10^{-7} t^2$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

相对标准偏差 $\sigma = 0.3\%$

对于完全再结晶Zr-4合金管材试样，适合下面公式：

$$\Delta l / l_o = -1.575 \times 10^{-2} + 6.139\ 6 \times 10^{-4} t - 1.311\ 6 \times 10^{-7} t^2$$
（$t = 20 \sim 800$℃）

相对标准偏差 $\sigma = 0.3\%$

计算值列于表11.2-46和11.2-47。

表11.2-46　消应力态管材线胀值及平均线胀系数

t/℃	$(\Delta l / l_o)$/%	α/10^{-6}K^{-1}
100	0.044 1	5.516
200	0.101 2	5.624
300	0.155 7	5.560
400	0.207 5	5.460
500	0.256 6	5.346
600	0.303 1	5.226
700	0.347 0	5.102
800	0.388 2	4.976

表11.2-47　再结晶态管材线膨胀值及平均线胀系数

t/℃	$(\Delta l / l_o)$/%	α/10^{-6}K^{-1}
100	0.044 3	5.542
200	0.101 8	5.655
300	0.156 6	5.594
400	0.208 8	5.496
500	0.258 4	5.384
600	0.305 4	5.266
700	0.350 0	5.143
800	0.391 5	5.019

⑦ 弹性常数 对再结晶退火 Zr－4 合金板材试样

$$E = 98.5 - 0.060\,5t$$

$$\mu = 0.336\,6 + 17.10 \times 10^{-5}t$$

对消应力退火 Zr－4 合金板材试样

$$E = 102.465 - 0.064\,892t$$

$$\mu = 0.338\,5 + 16.89 \times 10^{-5}t$$

计算值分别列于表 11.2-48 和表 11.2-49。

表 11.2-48 再结晶态板试样弹性常数

t/℃	室温	100	200	300	400	500	600	700	800
E//GPa	98.7	95.4	89.4	83.2	76.8	70.7	65.1	61.7	48.9
E⊥/GPa	96.6	93.9	90.3	81.9	74.6	67.7	62.6	56.7	48.9
G//GPa	36.8	35.4	32.7	30.0	27.3	24.9	22.6	21.1	16.8
G⊥/GPa	35.9	34.7	33.2	29.6	26.7	23.8	21.8	19.6	16.7
μ//	0.344	0.350	0.365	0.385	0.405	0.420	0.440	0.460	0.470
μ⊥	0.344	0.354	0.360	0.383	0.396	0.422	0.439	0.449	0.464

注：//表示平行于轧向，⊥表示垂直于轧向。

表 11.2-49 消应力态板试样弹性常数

t/℃	室温	100	200	300	400	500	600	700	800
E//GPa	99.5	96.0	90.0	84.1	77.6	71.6	64.4	57.7	49.4
E⊥/GPa	98.5	95.6	89.6	85.2	76.4	70.2	64.0	55.2	48.9
G//GPa	37.0	35.5	33.0	30.3	27.6	24.9	22.4	19.8	16.8
G⊥/GPa	36.6	35.3	32.8	30.7	27.2	24.4	22.2	19.0	16.7
μ//	0.345	0.353	0.366	0.390	0.404	0.435	0.440	0.456	0.470
μ⊥	0.345	0.355	0.365	0.390	0.404	0.435	0.440	0.456	0.468

⑧ 电阻率 对消应力退火 Zr－4 合金试样

$$\rho = 2.214\,5t^{0.275\,1}$$

对再结晶退火 Zr－4 合金试样

$$\rho = 2.499\ t^{0.256\,4}$$

表 11.2-50 和表 11.2-51 给出了公式计算值。

表 11.2-50 消应力态材料电阻率

t/℃	100	200	300	400	500	600	700
ρ/10⁻⁷Ω·m	7.861	9.512	10.63	11.51	12.24	12.87	13.43

表 11.2-51 再结晶态材料电阻率

t/℃	100	200	300	400	500	600	700	800
ρ/10⁻⁷Ω·m	8.139	9.722	10.79	11.61	12.30	12.88	13.40	13.87

⑨ 发射率 Zr－4 合金半球向全发射率的测试结果示于图 11.2-12，由图可以看出：

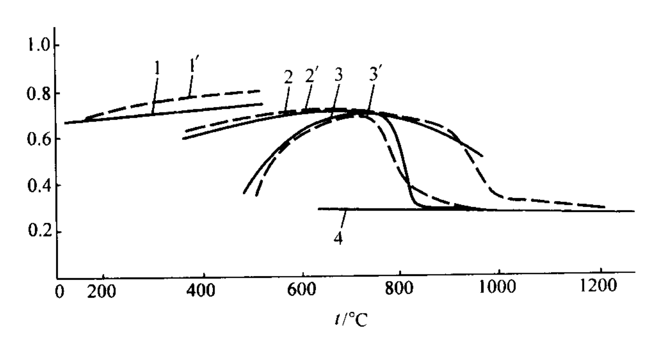


图 11.2-12 发射率与温度的关系

1—预生氧化膜，m态试样；1′—预生氧化膜，M态试样；
2—预生氧化膜，m态试样；2′—预生氧化膜，M态试样；
3—未预生氧化膜，m态试样；3′—未预生氧化膜，M态试样；
4—3′试样降温后再升温测量。m态，消应力态；M态，再结晶态

a）在 800℃以下，预生氧化膜试样的发射率随温度的变化不明显。b）在 800℃以下真空中加热时，试样的预生膜中的氧尚未完全向金属基体中扩散，这时所测得的发射率可以代表有氧化膜状态下的发射率。在 800℃以上真空中加热时，预生膜中的氧向金属基体中扩散直至氧化膜消失，发射率急剧下降，此时试样的表面状态与反应堆失水事故工况中的燃料元件表面状态不同，所以发射率应选用水蒸气条件下或有氧环境中的测量值。c）发射率与试样热处理状态无关，仅与其表面状态有关。

2）力学性能

① 管材真应力－真应变 图 11.2-13 为 Zr－4 合金再结晶态管材室温和 375℃真应力－真应变关系实测曲线，并给出拟合关系式。

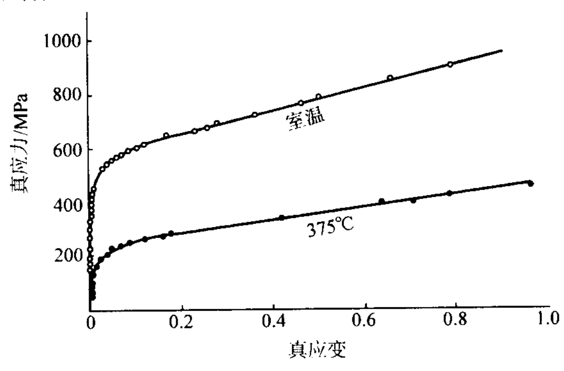


图 11.2-13 再结晶态 Zr－4 合金管材全真应力－应变关系

图中室温真应力－真应变关系式为：

$\sigma_{tr} = 9.044 \times 10^4 \varepsilon_e \quad \varepsilon_e \leqslant 0.003\,0$

$\sigma_{tr} = 1\,032\varepsilon_p^{0.160\,7} \quad 0.000\,4 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 0.003\,6$

$\sigma_{tr} = 768.6\varepsilon_p^{0.107\,7} \quad 0.003\,6 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 0.120\,0$

$\sigma_{tr} = 558.5 + 442.5\varepsilon_p \quad 0.120\,0 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 0.783\,0$

图中 375℃真应力－真应变关系式为：

$\sigma_{tr} = 4.937 \times 10^4 \varepsilon_e \quad \varepsilon_e \leqslant 0.002\,3$

$\sigma_{tr} = 401.6\varepsilon_p^{0.155\,6} \quad 0.000\,96 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 0.004\,8$

$\sigma_{tr} = 339.9\varepsilon_p^{0.124\,4} \quad 0.004\,8 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 0.174\,0$

$\sigma_{tr} = 233.6 + 246.5\varepsilon_p \quad 0.174\,0 \leqslant \varepsilon_p \leqslant 1.300$

σ_{tr}为真应力，MPa；ε_e 为弹性区应变；ε_p 为塑性区应变

② 管材轴向拉伸性能　Zr-4合金的管材拉伸性能技术条件列于表11.2-52。

表11.2-52　Zr-4合金管材拉伸性能

材料状态	抗拉强度/MPa		屈服强度/MPa		伸长率/%		备注
	室温	380℃	室温	380℃	室温	380℃	
再结晶退火态	≥413	≥195	≥241	≥120	≥20	≥25	GB8767—88
	425	205	260	135	20	22	秦山定货技术条件

③ 管材环向拉伸性能　表11.2-53是Zr-4合金管材环向拉伸性能测试数据。

表11.2-53　Zr-4合金管材环向拉伸性能测试数据

退火状态	t/℃	17	190	300	375	400	450	500	600	700
再结晶态	$\sigma_{0.2}$/MPa	408.2	273.4	216.8	197.3	187.5	166.0	131.8	78.1	51.8
	σ_b/MPa	521.5	353.5	289.1	266.6	256.8	239.2	207.0	117.2	67.4
	ψ/%	55.2	67.7	67.1	65.0	64.2	74.4	85.6	92.4	35.6
	δ/%	19.8	26.6	23.4	22.6	23.0	22.8	30.5	37.7	26.5
消应力态	$\sigma_{0.2}$/MPa	600.6	419.9	335.0	301.8	278.3	243.2	166.0	78.1	51.8
	σ_b/MPa	715.8	516.6	460.9	412.1	386.7	355.5	294.9	129.9	70.8
	ψ/%	25.8	24.1	26.3	23.7	22.6	21.2	23.1	92.4	72.4
	δ/%	12.6	12.2	12.6	12.0	12.4	11.1	11.1	34.1	12.0

④ 冲击性能

对再结晶态棒材，$\alpha_K = 31.91 + 0.160t$（相关系数 R = 0.954 3）

对消应力退火棒材，$\alpha_K = 18.35 + 0.079\,6t$（相关系数 R = 0.927 2）

上面公式中，α_K 为冲击韧性，J/cm²；t 为温度，℃，适用温度范围20～450℃。

⑤ 蠕变性能

板材蠕变性能　图11.2-14和图11.2-15给出两种状态板材的蠕变测试曲线，据此得出下述拟合公式。

再结晶态板材：

应力117 MPa时，$\varepsilon = 1.769 + 2.385\times10^{-2}t$

（16 h< t <93 h，相关系数 R = 0.996 5）

应力137 MPa时，$\varepsilon = 3.792 + 7.805\times10^{-2}t$

（31 h< t <85 h，相关系数 R = 0.999 5）

消应力态板材：

应力117 MPa时，$\varepsilon = 0.324 + 2.215\times10^{-3}t$

（16 h< t <99 h，相关系数 R = 0.995 0）

应力137 MPa时，$\varepsilon = 0.454 + 4.906\times10^{-3}t$

（27 h< t <103 h，相关系数 R = 0.997 3）

应力157 MPa时，$\varepsilon = 0.599 + 8.115\times10^{-3}t$

（24 h< t <73 h，相关系数 R = 0.997 6）

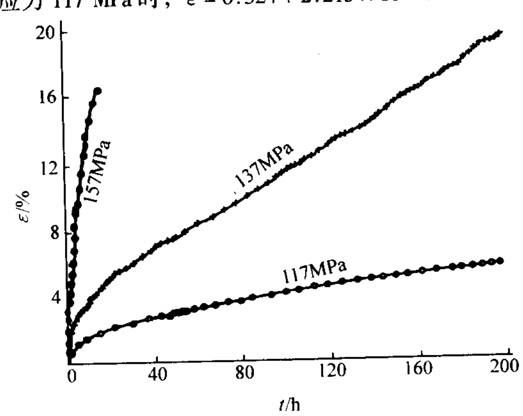


图11.2-14　再结晶态板材蠕变曲线

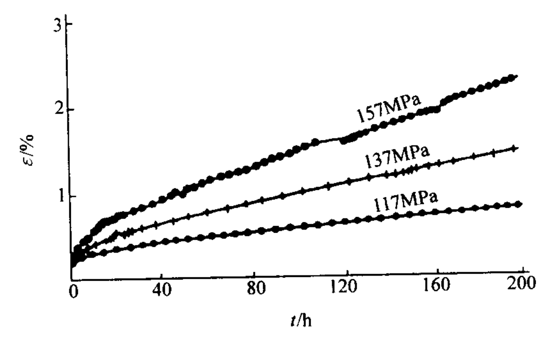


图11.2-15　消应力态板材蠕变曲线

⑥ 高温疲劳性能

板材疲劳性能　图11.2-16、图11.2-17给出两种状态板材最大应力与达到断裂时循环次数的关系曲线（S-N曲线）和测试数据点。对数据点恰当取舍后，得到下列拟合关系式：

对再结晶态板材，

$\sigma_{max} = 59.780\exp(6.495/\lg N)$　　$5.167\,3 < \lg N < 7.003\,9$

对消应力态板材，

$\sigma_{max} = 99.067\exp(5.027/\lg N)$　　$5.100\,4 < \lg N < 7.002\,9$

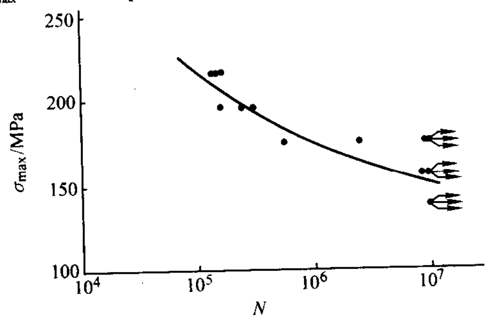


图11.2-16　再结晶态板材 S-N 曲线

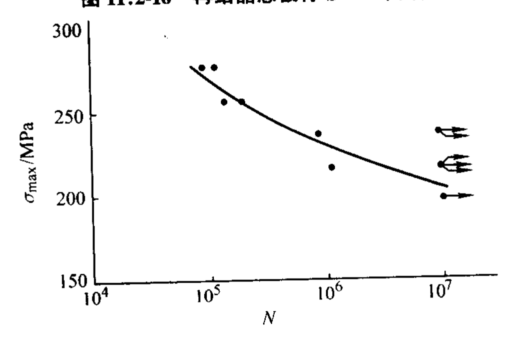


图11.2-17　消应力态板材 S-N 曲线

⑦ 低周疲劳性能

图11.2-18给出两种状态合金的应变-疲劳寿命曲线。图11.2-19和图11.2-20还给出有95%置信度的两种状态合金的应变-疲劳寿命的上下界曲线。

根据试验数据，用最小二乘法拟合，得出两种状态的Zr-4合金应变-疲劳寿命关系式：

对再结晶态材料，

$\Delta\varepsilon/2 = 0.006\,104\,(2N_f)^{-0.075\,30} + 0.400\,3\,(2N_f)^{-0.566\,5}$

（相关系数 $R=0.967\ 1$）

对消应力态材料，

$$\Delta\varepsilon/2=0.005\ 889\ (2N_f)^{-0.063\ 94}+0.871\ 2\ (2N_f)^{-0.692\ 5}$$

（相关系数 $R=0.973\ 9$）

上两式中，$\Delta\varepsilon/2$ 为循环总应变幅；N_f 为失效循环数，即在 $\Delta\varepsilon/2$ 下失效时的循环次数。

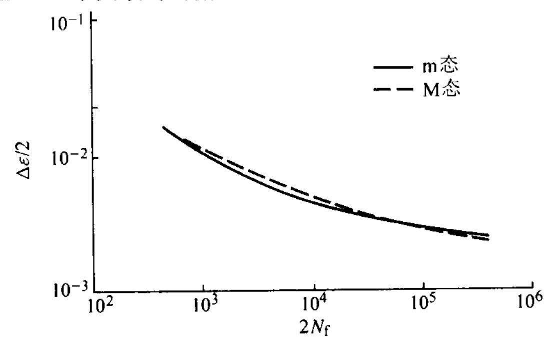


图 11.2-18 不同状态 Zr-4 合金应变-疲劳寿命曲线

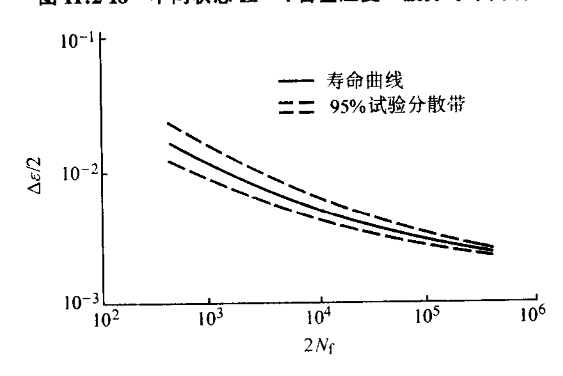


图 11.2-19 Zr-4 合金再结晶退火态应变-疲劳寿命曲线

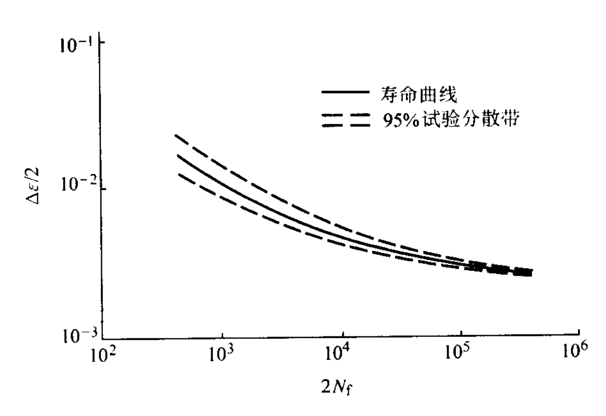


图 11.2-20 Zr-4 合金消应力态应变-疲劳寿命曲线

6.3 锆-铌系合金

6.3.1 Zr-1Nb 合金

（1）Zr-1Nb 合金的成分

Zr-1Nb 合金是前苏联最早研究的用于水冷动力堆的包壳材料，其合金牌号为 H-1，正式牌号 E110，名义成分 Zr-1%Nb，合金的化学成分详见后面表 11.2-61。

（2）Zr-1Nb 合金的主要性能

1）Zr-1Nb 合金的物理性能见表 11.2-54。

2）Zr-1Nb 合金的拉伸性能见表 11.2-55（国内实验数据）。表 11.2-56 是 Zr-1Nb 合金的横向拉伸强度（国外数据）。

6.3.2 Zr-2.5Nb 合金

（1）Zr-2.5Nb 合金的成分

Zr-2.5Nb 合金是在 Zr-1Nb 合金的基础上发展的，其牌号为 E125，名义成分 Zr-2.5%Nb，ASTM 编号为 R60901 和 R60904，其中 R60904 只适用于坎杜堆（CANDU）。Zr-2.5Nb 合金的化学成分详见前面表 11.2-10。

表 11.2-54 Zr-1Nb 合金的物理性能

名称	数值	名称	数值
密度（室温）/g·cm^{-3}	6.55	相变点 α→β	610℃开始 880℃结束
线膨胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$		弹性模量/GPa	
100℃	5.8	20℃	94
200℃	6.0	300℃	75.4
300℃	6.2	350℃	72
400℃	6.3	泊松比 μ	
500℃	6.4		
600℃	6.6	20℃	0.41
700℃	6.8	300℃	0.40
800℃	7.0	350℃	0.40
电阻率 ρ/MΩ·cm		热导率 λ/W·m^{-1}·K^{-1}	
20℃	43.9	20℃	17.2
100℃	54.7	100℃	18.0
200℃	73.0	200℃	19.3
300℃	86.1	300℃	20.1
400℃	97.2	400℃	20.5
500℃	108.2	500℃	20.9
600℃	113.4	600℃	21.8
700℃	119.2	700℃	22.9
800℃	122.3		
比热容/kJ·kg^{-1}·K^{-1}			
100℃	0.285		
200℃	0.301		
300℃	0.322		
400℃	0.343		
500℃	0.398		
600℃	0.448		

表 11.2-55 Zr-1Nb 合金的拉伸性能

	热处理制度	室温（16℃）			350℃		
		抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%
板材	580℃/1 h 再结晶退火 500℃/1 h 消除应力退火	467 501	352 404	42 41	260	178	50
	热处理制度	室温（20℃）			375℃		
		抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%
管材	560℃/1 h 再结晶退火 470℃/1 h 消除应力退火	542 739	384 546	25 12	270 446	202 290	29 12

表 11.2-56 未辐照 Zr-1Nb 合金横向抗拉强度

温度/℃	应变率/s^{-1}	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa
25	0.001	402 375	334 325
400	0.001	197	175
25	1	420 409 387	360 289 311
400	1	203 174 192	155 125 129

（2）Zr-2.5Nb 合金的主要性能

1）拉伸性能　由于铌和锆的晶体结构相同，原子半径也很接近，可以形成一系列固溶体。同时通过加热到（α+β）和β相区处理后，Zr-2.5Nb 合金具有弥散强化的特点，因而有较高的强度。Zr-2.5Nb 合金的拉伸性能见表 11.2-57 和表 11.2-58。

表 11.2-57 热处理 Zr-2.5Nb 合金的拉伸性能

冶金状态	试验温度 /℃	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	断面收缩率/%
880℃ 淬火，500℃时效 24 h	室温 300	870 580	780 530	13 14	63 75
900～1 000℃淬火，500℃ 时效24 h	室温 300	— 580	— 480	— 13	— 70
800℃慢冷	室温 300	530 310	410 210	27 27	53 67
700℃ 快冷后冷加工 20%	室温 300	730 480	630 410	13 15	51 55

表 11.2-58 冷加工 Zr-2.5Nb 合金管材轴向拉伸性能

冷加工量 /%	试验温度 /℃	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	均匀伸长率/%	总伸长率 /%
40	20 300	721 436	557 343	9.5 6.2	18.5 17.2
42	20 300	760 516	564 375	9.3 4.4	22.0 10.6

2）蠕变性能　工业锆合金中，以 Zr-2.5Nb 合金的蠕变速率为最小。影响蠕变性能的因素主要是合金的化学成分和微观结构。例如，铌含量从 1%增加到 2.5%（质量分数）就可显著降低合金在再结晶状态下的蠕变速率；氧不改变合金的耐蚀性，却能强化合金并能提高抗蠕变能力。关于微观组织的影响，一般认为合金在再结晶状态下的抗蠕变能力要比冷加工状态或时效状态好。Zr-2.5Nb 合金在水淬后的抗蠕变能力随着在（α+β）相区加热温度的增加而提高。

3）微观组织和断裂韧性　Zr-2.5Nb 合金的晶粒结构由β-Zr 薄膜围绕α晶粒（厚 0.5 μm，宽 2～3 μm，长 10～30 μm）组成。该薄膜可连续或轻度破损；α晶粒基极基本上呈平行于周向的织构；位错密度等于 10^{-14}；断裂韧性大于 250 MPa·$m^{1/2}$。

6.3.3 Zr-2.5Nb-0.5Cu 合金

该合金是在二元合金 Zr-2.5Nb 的基础上发展起来的，其成分除含铜 0.5%以外，均与 Zr-2.5Nb 合金相同，机械性能与二元合金接近，也有相同的热处理效应，突出的优点是耐 CO_2 腐蚀，可用作压力管外的隔离材料。其性能见表 11.2-59 和表 11.2-60。

表 11.2-59 Zr-2.5Nb-0.5Cu 的拉伸性能

冶金状态	试验温度 /℃	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	断面收缩率/%
850℃空冷	室温	650	520	22	—
850℃水淬	室温	1 030	900	6	—
850℃水淬，400 时效 24 h	室温	1 200	1 150	3	—
850℃水淬，500℃时效 24 h	室温	990	930	6	—
825℃淬火 535℃时效 6 h	室温	840	760	15	60
	300	610	540	14	65

表 11.2-60 Zr-Nb 合金在 0.1 MPa 空气和 CO_2 中转折后腐蚀速率（Zr-Nb 合金，β淬火，500℃时效 2 h，并列出 Zr-2 对照）

合金	腐蚀介质	腐蚀速率/mg·dm^{-2}·d^{-1}		
		300℃	400℃	500℃
Zr-2.5Nb Zr-2.5Nb-0.5Cu Zr-2	CO_2	2.3 0.1 —	2.2 0.6 0.4	13 4.3 11
Zr-2.5Nb Zr-2.5Nb-0.5Cu Zr-2	空气	1.2 — 0.1	13 7 1.4	37 8 21

6.4 正在发展的核用锆合金

6.4.1 ZIRLO合金

ZIRLO合金的名义成分为Zr－1%Sn－1%Nb－0.1%Fe，是美国西屋公司为开发Vantage＋、Performance燃料组件研发的四元锆合金，在北安娜（North Anna）压水堆电站对其完成了三次18个月循环辐照考验，结果表明，经46.4MWd/kgU的燃耗后，与同时考验的标准Zr－4相比，峰值腐蚀速率平均低77%，在BR－3反应堆中进行补充试验后燃耗达68MWd/kgU，证明该合金有很好的抗锂离子腐蚀能力。1995年该合金已进入工业规模应用阶段。

（1）ZIRLO合金的化学成分

ZIRLO合金的化学成分（质量分数）为Sn0.8～1.2，Nb0.8～1.2，Fe0.09～0.13，余为Zr。西屋公司生产的ZIRLO合金有4种产品，ZL（ZIRLO）、ZLc（ZIRLO＋碳，C最大含量220×10^{-6}）、ZL4（生产中加50%Zr－4合金回收料）、ZL2（生产中加50%的Zr－2合金回收料）。

（2）ZIRLO合金的物理性能

1）相变温度　与Zr－4合金相比，ZIRLO合金中α稳定元素Sn含量降低、加入β稳定元素Nb，所以ZIRLO合金的α－β相转变温度降低，转变开始温度为750℃，终了温度940℃（Zr－4合金的转变开始温度815℃，终了温度970℃）。除了相转变温度的差异外，ZIRLO合金的热物理性能与Zr－4合金相比没有大的差异。

2）密度　ZIRLO合金的室温密度为6.425 g/cm³（Zr－4合金为6.57 g/cm³）。

3）热膨胀　ZIRLO合金的100～600℃的热膨胀与Zr－4合金相当，高于600℃后出现差别，800℃比Zr－4合金低8%，如图11.2-21。

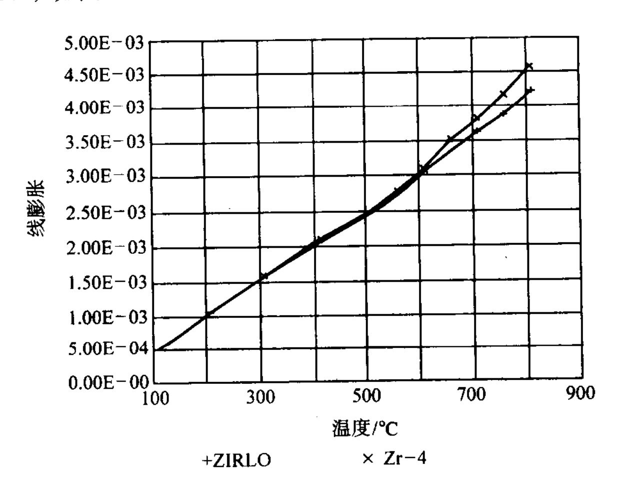


图11.2-21　ZIRLO合金的热膨胀

4）热导率　在低温下，ZIRLO合金的热导率比Zr－4高10%，大约到700℃，两种合金的热导率趋于一致。如图11.2-22所示。

5）比热容　ZIRLO合金与Zr－4合金的比热容基本一致，在小于500℃，ZIRLO合金的比热容约为0.31×10^3 J/kg·K。

（3）ZIRLO合金的堆内腐蚀性能

图11.2-23和图11.2-24是ZIRLO合金在北安娜（North ANNA）堆内腐蚀结果。无论是在较低的燃耗和较高的燃耗，ZIRLO合金包壳氧化层厚度均比普通Zr－4和低锡Zr－4薄得多，表明ZIRLO合金在堆内运行状态下，具很好的耐腐蚀性能。

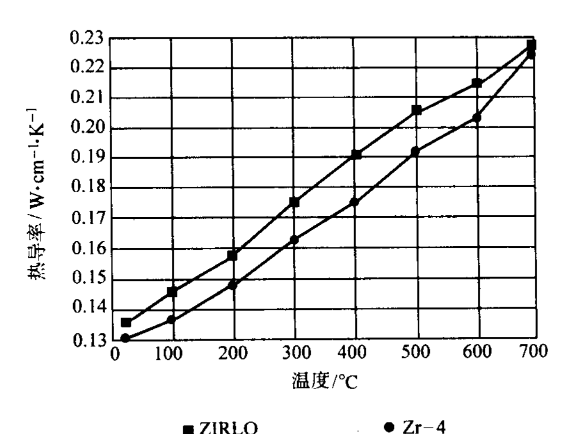


图11.2-22　ZIRLO合金的热导率

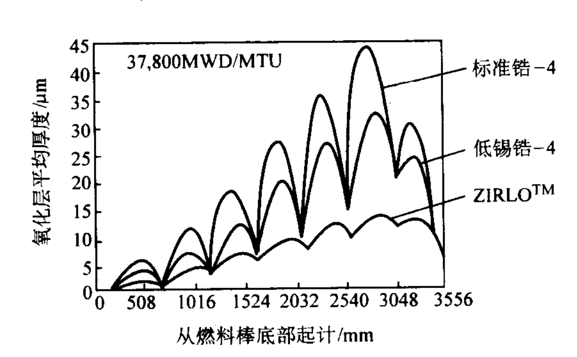


图11.2-23　不同包壳燃料棒表面氧化层厚度沿棒长的变化曲线

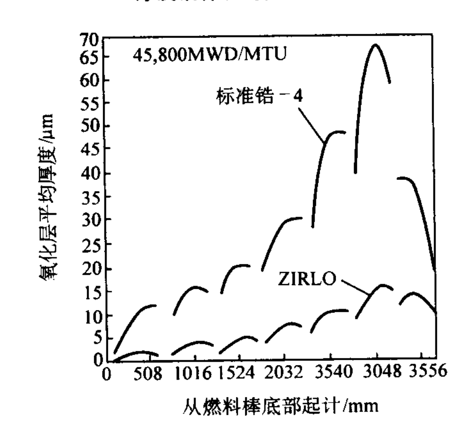


图11.2-24　不同包壳燃料棒表面氧化层厚度沿棒长的变化曲线

（4）力学性能

图11.2-25和图11.2-26是ZIRLO合金包壳管的辐照增长和蠕变。

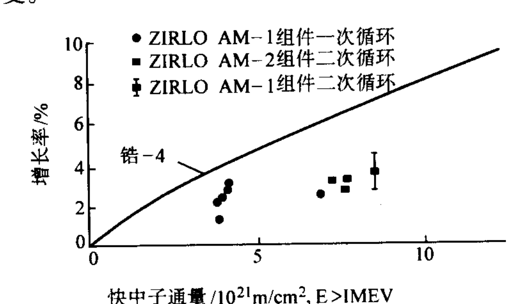


图11.2-25　燃料棒增长与中子通量关系

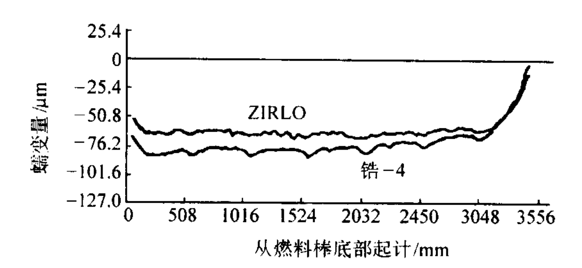


图 11.2-26 不同包壳燃料棒的蠕变性能比较

在反应堆运行条件下，ZIRLO合金的燃料棒增长和蠕变均比标准锆-4及低锡锆-4合金低。它性能稳定，是做长循环、高燃耗燃料包壳的优良材料。最近资料报道，ZIRLO合金包壳的先导棒卸料燃耗达75GWd/tU。

1995年，美国西屋公司哥伦比亚（Columbia SC.）燃料厂生产的燃料棒中约有1/3使用了ZIRLO合金作燃料包壳管。该公司资料报道，西屋公司所生产的系列燃料产品中，代号为VANTAGE+和PERFORMANCE+燃料包壳管、控制棒导向管、仪表管都采用了ZIRLO合金材料，在型号PERFORMANCE+组件的格架亦是采用该合金。

VANTAGE+燃料组件在1989年达到50GWd/tU平均卸料燃耗，PERFORMANCE+燃料组件则在1992年达到55GWd/tU平均卸料燃耗。这两种代号的组件与西屋公司制造的标准燃料组件比较，燃料循环费用下降了13%~14%。

6.4.2 M5合金

M5合金的名义成分为Zr-1.0%Nb-0.125%O，是法国法玛通（FRAMATOME）公司开发的三元锆合金，它用作设计燃耗为55~60MWd/kgU的AFA-3G高燃耗燃料组件燃料包壳管。用M5合金做成的先导组件，已在欧洲和美国的几座压水堆（PWR）中完成正常工况下扩大辐照试验计划，1989年在美国进行24个月长循环周期堆内辐照，1993年在法国高温堆内辐照。已获得的试验结果表明，M5合金的均匀腐蚀性能、抗疖状腐蚀性能和吸氢性能优于常规Zr-4，M5合金能适应高燃耗（>65GWd/tU）的运行条件。

（1）M5合金的化学成分

M5合金从化学成分上看（除O外）和前苏联的Zr-1%Nb合金（E110）是十分相似的，M5合金在O、Fe、S含量上比E110合金高，而Hf含量则相反。

表11.2-61列出了M5合金的标准化学成分以及M5铸锭上的分析结果，为了便于比较，同时列出E110合成的化学成分。

表 11.2-61 M5合金和E110（H-1）的化学成分

元素	M5合金		E110（H-1）	
	标准要求	铸锭实测	规定含量	常用含量
合金元素（质量分数）/%				
Nb	0.80~1.20	1.00	0.9~1.1	0.9~1.05
O	0.09~0.16	0.127	0.05~0.07	0.05*
Zr		余量		
杂质/μg·g⁻¹				
Al	<75	27	<80	40~50
B	<0.5	<0.5	<0.5	0.4
C	<200	37	<200	100
Ca	<30	<10		30
Cd	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Cl	<20	<10		

续表 11.2-61

元素	M5合金		E110（H-1）	
	标准要求	铸锭实测	规定含量	常用含量
杂质/μg·g⁻¹				
Co	<20	<10		
Cr	<150	35	<200	50
Cu	<50	<10	<70	25
Fe	<500	278	<200	60~120
H	<25	4	<20	20
Hf	<100	47	<500	400
Mg	<20	<10	—	30
Mo	<50	<10	<30	30
Mn	<50	<10	<20	3
N	<80	25	<70	30
Na	<20	<20	—	
Ni	<70	<50	<250	100
P	—	<20	—	
Pb	>130	<100	<50	50
Si	<120	<30	<100	40
S		14	—	
Sn	<50	<50	—	
Ta	<100	<100	—	
Ti	<50	<10	<70	30
U	<3.5	<1		
V	<50	<20		
W	<100	<30		
Zn		<50		

注：俄罗斯研究的E110K合金，氧含量为0.12%~0.15%。

（2）M5合金的物理性能

由于M5合金的化学成分（除氧外）及其微观结构与E110合金相似，所以其热物理性能也是一致的。

M5合金的物理性能见表11.2-62。

表 11.2-62 M5合金的物理性能

名称	数值
密度（室温）/g·cm⁻³	ρ_α 6.500±0.006 ρ_β 6.44
熔点/℃	1 855±15
晶格常数/nm	α相 a_α 0.323 36 c_α 0.515 08 c/a 1.592 9 β相 0.361
弹性模量/MPa 273~673K	106 059-47.64T（K）
泊松比 （假定材料为各向同性）	0.37

续表 11.2-62

名称	数值
线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$ 50～400℃　α相轴向 切向 径向 900～1 000℃　β相轴向 切向 径向	 5.69 7.72 7.11 10.03 11.03 11.09
热导率 $\lambda/W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$ 273～1 600 K	$\lambda=21.59-1.513\times10^{-2}T+1.515\times10^{-5}T^2$
发射率 ε 对于 LOCA 的特征温度 (825～1 150℃)	$\varepsilon=-6.006\times10^{-2}+1.367\times10^{-3}T-5.579\times10^{-7}T^2$ 其中 T 为℃
定压比热容 $c_p/J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$	273～1 050 K $C_p^{\alpha}=0.237\,5+15.91\times10^{-5}T$ 1 050～1 140 K $C_p^{\alpha+\beta}=-5.582+5.7\times10^{-3}T$ 1 140～1 220 K $C_p^{\alpha+\beta}=9.236-7.3\times10^{-3}T$ 1 220～1 600 K $C_p^{\beta}=0.179\,1+12.364\times10^{-5}T$ 温度/K　定压比热容/$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 773　0.33 873　0.35 973　0.38 1 073　0.46 1 103　0.58 1 123　0.76 1 133　0.86 1 143　0.91 1 173　0.63 1 223　0.34 1 323　0.32 1 423　0.33 加热率为 0.05 K/s
比焓 $H_T-H_{298}/J\cdot g^{-1}$	298～1 050 K $H_T-H_{298}=-77.83+0.237\,5T+7.955\times10^{-5}T^2$ 1 050～1 140 K $H_T-H_{298}=2\,978.2-5.582T+2.85\times10^{-3}T^2$ 1 140～1 220 K $H_T-H_{298}=5\,466.9-9.236T-3.65\times10^{-3}T^2$ 1 220～1 600 K $H_T-H_{298}=57.84+0.179\,1T+6.182\,5\times10^{-5}T^2$ 温度/K　比焓/$J\cdot g^{-1}$ 298　0 350　15 400　30.4 450　47.1 500　64.5 600　99.8 700　135.7 800　174.2 900　215.4 1 000　262.6 1 100　328.8 1 200　400.3 加热率为 0.02 K/s

(3) M5 合金的力学性能

M5 合金的拉伸强度见表 11.2-63。

表 11.2-63　未辐照 M5 合金的纵向抗拉强度

温度/℃	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa
20	494 489	346 322
100	420 413	287 271
200	319 323	201 190
300	269 268	146 145
350	253 259	140 136
400	234 235	135 134

M5 合金的延性见表 11.2-64 和表 11.2-65。

表 11.2-64　未辐照 M5 合金纵向拉伸的均匀伸长和总伸长

温度/℃	均匀伸长	总伸长
20	0.136 0.140	0.280 0.273
100	0.163 0.168	0.379 0.350
200	0.177 0.169	0.387 0.392
300	0.173 0.169	0.339 0.335
350	0.155 0.151	0.311 0.307
400	0.134 0.138	0.342 0.355

表 11.2-65　未辐照 M5 合金双轴爆破的均匀伸长和总伸长

温度/℃	均匀伸长	总伸长
20	0.090 0.085	0.662 0.390
100	0.100 0.086	0.824 0.725
200	0.110 0.110	0.877 0.904
300	0.111 0.103	0.751 0.760
350	0.102 0.107	0.661 0.688
400	0.066 0.059	0.590 0.580

6.4.3　E635 合金

E635 合金的名义成分为 Zr－1%Nb－1.25%Sn－0.35%Fe，是前苏联在上世纪 70 年代开始研制的一种用于高燃耗条件下的新型锆合金，拟用于提高燃耗的 VVER 和 RBMK 反应堆的燃料包壳，也考虑用于 VVER 反应堆的导向管和保护

系统，RBMK反应堆的压力管等。用新合金作成的燃料棒在研究堆上进行了辐照试验并取得成功。随后在商用堆上，设计了同RBMK燃料组件标准相同的38个试验组件。先导组件在列宁格勒反应堆辐照达到使用寿命燃耗，其堆内抗腐蚀性能优于E110合金，特别是抗疖状腐蚀性能优异，最大的局部腐蚀氧化膜厚度是E110合金的1/4。实验结果表明，无论是腐蚀性能和力学性能，E635合金比E110合金具有优势。用E635合金做成的VVER－1000反应堆燃料组件导向管、中心管和格架的刚度比E110合金的好，改善了组件的辐照稳定性，经5年的寿命运行，燃耗可达60MWd/kgU。新一代VVER反应堆将采用E635做结构材料，并在RBMK反应堆上做压力管材料。

(1) E635合金的化学成分

表11.2-66给出E635合金的化学成分。

表11.2-66　列出E635合金的主要化学成分

合金元素	允许含量（质量分数）/%	典型含量（质量分数）/%
Nb	0.9～1.1	0.95～1.05
Sn	1.1～1.4	1.2～1.30
Fe	0.3～0.5	0.34～0.40
杂质	μg·g^{-1}	μg·g^{-1}
O	1 200	500～700
C	200	50～100
Si	200	50～100
N	60	3C～60

(2) E635合金包壳管的拉伸性能

表11.2-67列出未辐照和辐照后的E635合金包壳管的拉伸性能。

表11.2-67　E635合金包壳管的拉伸性能

性能	辐照后的包壳管		未辐照的包壳管	
	温度/℃			
	20	350～380	20	350～380
抗拉强度/MPa	500～580	340～370	410～440	200～230
屈服强度/MPa	460～510	305～335	360～380	150～180
总伸长/%	14～24	18～24	31～33	32～39
均匀伸长/%	2～5	4～6	7～12	8～14

6.4.4　NZ2和NZ8合金

我国自20世纪60年代后期开始研制性能优于Zr－2和Zr－4的新型锆合金，特别是90年代后，跟踪国际上锆合金的研究发展动态，结合我国核动力堆对锆合金新材料的需求，开展了改进Zr－4合金和高性能新型锆全金的研究，由西北有色金属研究院等单位联合攻关，研制的两种新合金NZ2、NZ8，已进行了中试规模的加工试验，并取得了各种堆外性能数据，正在安排实验堆内进行辐照考验。

1) 两种新锆合金的成分列于表11.2-68。

表11.2-68　两种新锆合金的化学成分（质量分数）　%

实验合金	Sn	Nb	Fe	Cr	O	Zr
NZ2	0.8～1.2	0.2～0.4	0.3～0.4	0.05～0.10	0.08～0.16	余量
NZ8	0.8～1.2	0.8～1.2	0.1～0.4	—	0.08～0.16	余量

2) 热物理性能　两种新合金的热物理性能测试结果列于表11.2-69。

表11.2-69　两种新锆合金在400℃的热物理性能数据

性能	NZ2	NZ8	Zr－4
弹性模量 E/GPa	82.97	83.58	74.0
泊松比	0.373	—	0.405
导热系数 λ/W·m·K^{-1}	15.94	15.96	16.46
比热容 c_p/J·g^{-1}·K^{-1}	0.309	0.305	0.317
热扩散率/10^{-6}·m^2·s^{-1}	7.834	7.831	7.816
相变温度/℃（$\alpha \to \beta$）	开始780℃，终了938℃	725℃	开始810℃，终了965℃
相对热膨胀/%	0.202	0.206	0.295
平均线胀系数/10^{-6}K^{-1}	5.59	—	5.486

3) 拉伸性能　表11.2-70是两种新锆合金板材和管材的拉伸性能。

表11.2-70　NZ2和NZ8合金的拉伸性能

实验合金		试验温度	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ_5/%
NZ2	板材	室温	550	469	37
		375℃	288	238	45
	管材（ϕ9.5×0.57）	室温	595～610	430～445	34～35
		375℃	255～270	155～160	47～54
NZ8	板材	室温	558～647	483～573	32～34
		375℃	313～359	268～306	34～38
	管材（ϕ9.5×0.57）	室温	570～585	405～420	34～37
		375℃	270～282	165～180	45～53

4) 蠕变性能　试验材料为ϕ13 mm棒材，成品退火前冷加工率42%，成品退火温度580℃，试样规格ϕ5 mm×50 mm，试验温度400℃±3℃，应力水平，117 MPa和157 MPa，试验设备为RD2－3型高温持久蠕变试验机，采用标准，GB/T 2039－1997。两种新合金棒材的蠕变试验结果见表11.2-71。两种新合金的蠕变曲线见于图11.2-27和图11.2-28，并给出蠕变第二阶段的回归方程式。

表11.2-71　NZ2和NZ8合金棒材蠕变性能

合金	应力水平/MPa	保持时间/h	总变形量/%	塑性变形量/%	第二阶段蠕变速率/10^{-2}h^{-1}
NZ2	117	200	0.702	0.537	1.59×10^{-3}
	157	200	1.527	1.245	4.46×10^{-3}
NZ8	117	200	0.693	0.507	1.27×10^{-3}
	157	200	1.023	0.758	2.09×10^{-3}
Zr－4	117	200	2.058	1.897	6.6×10^{-3}
	157	200	20.689	20.285	7.6×10^{-2}

注：总变形量和塑性变形量数据是两个试样测试的平均值。

5) 疲劳性能　试验用材料同前述蠕变性能用材料，试样规格ϕ6.35 mm×30 mm等截面样品，控制方式为应变控制，应变比R=－1；预压应变为－0.3%；应变幅为±3%、

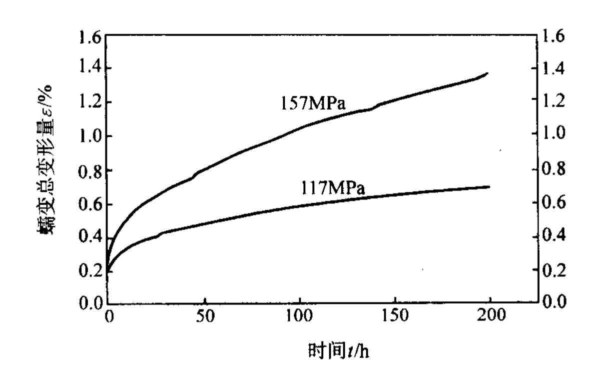


图 11.2-27 NZ2 合金棒材蠕变曲线

应力为 157 MPa 时，符合 $\varepsilon = 0.67 + 4.46 \times 10^{-3} t$

（66 h < t < 140 h，相关系数 R = 0.997 8）

应力为 117 MPa 时，符合 $\varepsilon = 0.43 + 1.59 \times 10^{-3} t$

（51 h < t < 125 h，相关系数 R = 0.995 3）

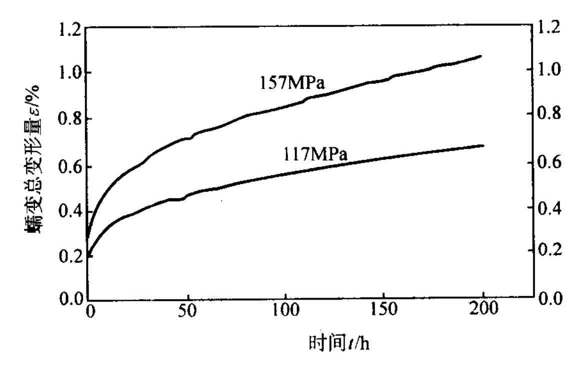


图 11.2-28 NZ8 合金棒材蠕变曲线

应力为 157 MPa 时，符合 $\varepsilon = 0.62 + 2.09 \times 10^{-3} t$

（54 h < t < 200 h，相关系数 R = 0.997 2）

应力为 117 MPa 时，符合 $\varepsilon = 0.45 + 1.27 \times 10^{-3} t$

（66 h < t < 173 h，相关系数 R = 0.994 5）

±0.4%、±0.5%、±0.6%、±0.8%；失效设定为滞后环拐点处应力达峰值压应力的 10%时，试样失效；试验波形采用三角波加载；试验频率 0.25 Hz；试验温度 375℃ ± 3℃，大气气氛中电炉加热，试验设备为 MTS810 材料试验系统；试验标准 GB/T 6399－1986。图 11.2-29 和图 11.2-30 示出两种合金的循环应力幅 $\Delta\sigma/2$ 随循环周次 N 的变化曲线。

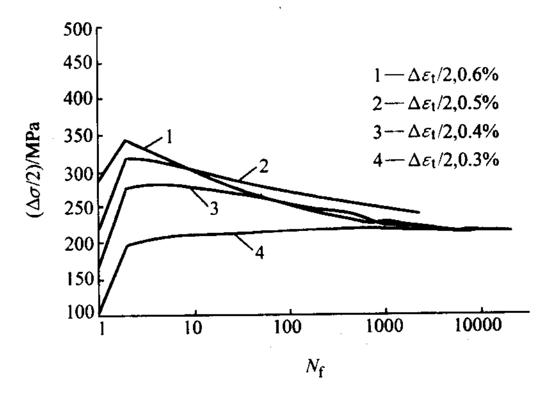


图 11.2-29 NZ2 合金循环应力幅（$\Delta\sigma/2$）随循环周次 N_f 的变化

图 11.2-31 是 NZ2 和 NZ8 合金的循环应力－应变曲线，并给出表达式。

NZ2 合金：$\Delta\sigma/2 = 553.7\ (\Delta\varepsilon_p/2)^{0.1534}$

NZ8 合金：$\Delta\sigma/2 = 383.7\ (\Delta\varepsilon_p/2)^{0.0853}$

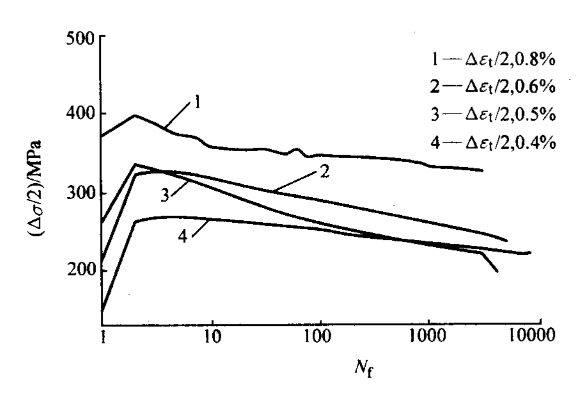


图 11.2-30 NZ8 合金循环应力幅（$\Delta\sigma/2$）随循环周次 N_f 的变化

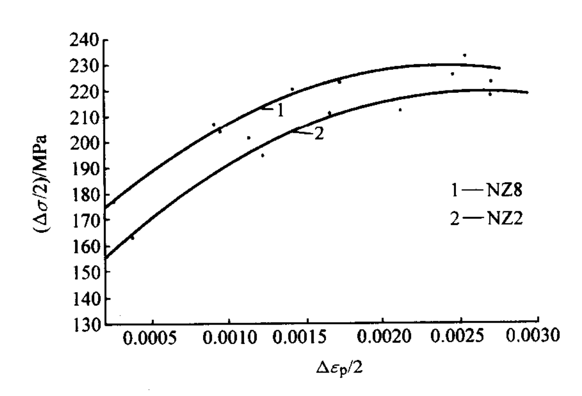


图 11.2-31 NZ2、NZ8 合金循环应力－应变曲线

综合考虑弹性和塑性应变分量，可以得到总应变幅 $\Delta\varepsilon/2$ 与循环稳定应力幅间的关系为：

NZ2 合金：

$$\Delta\varepsilon_t/2 = (1/72\,788)(\Delta\sigma/2) + [(1/553.7)(\Delta\sigma/2)]^{6.52}$$

NZ8 合金：

$$\Delta\varepsilon_t/2 = (1/68\,067)(\Delta\sigma/2) + [(1/383.7)(\Delta\sigma/2)]^{11.72}$$

式中弹性模量为 375℃下静态法测得 NZ2 合金的为 72 788，NZ8 合金的为 68 067。

按应变寿命关系：

$$\Delta\varepsilon_t/2 = \Delta\varepsilon_e/2 + \Delta\varepsilon_p/2 = (\sigma'_f/E)(2N_f)^b\varepsilon'_f + (2N_f)^c$$

式中，σ'_f 为疲劳强度系数；b 为疲劳强度指数；ε'_f 为疲劳延性系数；c 为疲劳延性指数。

测绘合金的应变疲劳寿命曲线见图 11.2-32，并拟合出两种合金的应变疲劳寿命关系式。

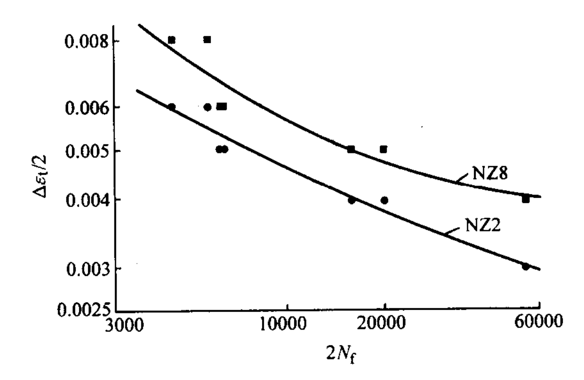


图 11.2-32 NZ2、NZ8 合金应变疲劳寿命曲线

NZ2 合金：

$$\Delta\varepsilon_t/2 = 0.009\,379(2N_f)^{-0.1292} + 0.796\,8(2N_f)^{-0.6834}$$

NZ8 合金：

$\Delta\varepsilon_t/2 = 0.01309(2N_f)^{-0.1491} + 0.8851(2N_f)^{-0.8945}$

6.5 其他核用锆合金

1) MDA和NDA合金 MDA和NDA合金分别由日本原子能工业和日本三菱重工研制，其成分如表11.2-72所示。两种合金在美国北安娜（North Anna）反应堆内的辐照试验表明，合金的抗腐蚀性能优于Zr-4合金，堆外试验也表明，吸氢量降低。基本的物理性能与Zr-4合金相一致。据资料介绍，两种合金在加工工艺上调整了包壳管的织构，使包壳管的抗PCI（芯块和包壳的相互作用）性能提高。

表11.2-72 MDA和NDA合金成分（质量分数） %

合金	Sn	Fe	Cr	Nb	Ni
MDA	0.8	0.2	0.1	0.5	—
NDA	1.0	0.27	0.16	0.10	0.01

2) Valloy（瓦洛依）合金 Valloy合金的名义成分是Zr-1.15Cr-0.01Fe，是由美国研制的，它改善了高温气流下的耐蚀性能，尚有少数反应堆使用该合金。Valloy-S合金（Zr-1.2Cu-0.28Fe）提高了在过热蒸汽中使用的耐蚀性和力学性能。

3) Ozhennite（奥泽尼特）合金 Ozhennite合金是前苏联研制的用于加压水和水蒸气中的锆合金，Ozhennite-0.5合金的名义成分Zr-0.2Sn-0.1Fe-0.1Ni-0.1Nb，该合金在300℃的加压水中耐蚀性比Zr-2合金差，但在400℃蒸汽中比Zr-2好，机械强度和加工性能良好。

4) ATR合金 ATR合金的名义成分Zr-0.5Cu-0.5Mo，为英国研制，主要用于CO_2气冷堆中作结构材料。该合金在540℃以下能承受干燥和潮湿的二氧化碳腐蚀，不起鳞。

5) Zr-3Nb-1Sn合金 Zr-3Nb-1Sn合金由德国研制，该合金与锆-锡合金（Zircaloy）和Zr-2.5Nb合金相比，在450℃以下强度、蠕变性能及耐蚀性能好，但对热处理敏感。

6) Zr_3Al为基的合金 Al在锆的合金化中是有效的强化元素之一。由于Al对锆合金在水和蒸汽中的耐蚀性有很不利的影响，所以含Al的锆合金不可能作热中子反应堆的结构材料。加拿大的研究者以有序固溶体Zr_3Al为基体，研制出Zr-Al系合金，其强度比Zr-Sn系（Zircaloy）和Zr-2.5Nb要高，这类合金在300℃的强度极限在870～1 150 MPa之间，而且在相当高的温度（600℃）下保持高强度。以Zr_3Al为基的合金可添加Mo、Sn、Cr、Fe、Nb、Be等元素中的一个或数个，形成的合金可考虑用作CANDU型反应堆的燃料元件包壳或压力管材料。

7) Scanuk系合金 Scanuk系合金是英国和北欧的一些研究者研制的，这些合金中铌为主要添加元素，提高合金的高温性能，所研制的合金示于表11.2-73。

表11.2-73 Scanuk系合金的化学成分（质量分数） %

合金	Nb	Fe	Sn	Cr	Mo	O_2
1	0.91	0.026	—	0.01	0.005	0.100
2	0.93	0.033	0.073	0.01	0.005	0.096
3	1.12	0.045	0.060	0.49	0.005	0.126
4	0.52	0.036	0.060	0.49	0.004	0.134
5	0.49	0.037	0.047	0.01	0.280	0.097
6	0.58	0.060	0.060	0.32	0.220	0.125

这些合金在400℃蒸汽中的耐蚀性与Zr-2相当（但吸氢量大大降低），其中3、4号最好。在500℃或更高温度，这些合金的耐热性能优于Zr-2，但不如瓦洛依合金。这些合金没有得到应用。

8) ELS0.8合金 ELS0.8的名义成分为Zr-0.8Sn-0.3Fe-0.2Cr。这是德国西门子公司研制的一种用于复合包壳的锆合金，这种复合包壳内层为Zr-4合金，包层复以各种锆基合金，ELS0.8就是一种用于复层的合金，该种复合包壳比Zr-4合金有更好的抗水侧腐蚀性能。

6.6 非核用锆合金的性能

非核用锆合金材料主要是美国华昌公司开发的几种锆合金，其产品代号为Zircadyne。产品的牌号、成分、性能已列入ASTM标准，牌号和成份见11.2-12，这里介绍部分产品的性能。表11.2-74是合金板、薄板和带材的力学性能（标准号ASTM B551-1985）。表11.2-75是棒材的力学性能（标准号ASTM B650-1985），锻件的力学性能除R60705的抗拉强度为482MPa外，其余和表11.2-75棒材力性一致；冷凝器和热交换器用无缝管和焊接管的力性与棒材的力性完全一致；一般设施用的耐蚀锆基铸件的力学性能符合表11.2-76（ASTM B652-85）。

表11.2-74 锆及锆合金板、薄板和带材力学性能

材料名称	牌号	抗拉强度/MPa≤	屈服强度/MPa≤	伸长率（标距50 mm）/%≥
锆及锆合金板、薄板和带材	R60702	379	207	16
	R60704	413	241	14
	R60705	552	379	16
	R60706	510	345	20

注：采用小尺寸试样时，标距长度按ASTME8标准中有关试样的规定。

表11.2-75 锆及锆合金棒材力学性能

牌号	抗拉强度/MPa≤	屈服强度/MPa≤	伸长率（标距50 mm）/%≥
R60702	379	207	16
R60704	413	241	14
R60705	552	379	16

注：当采用小尺寸试样时，标距长度按ASTME8标准中有关规定确定。

表11.2-76 一般设施用耐蚀锆基铸件的力学性能

牌号	抗拉强度/MPa≤	屈服强度/MPa≤	伸长率（标距50 mm）/%≥	硬度HB≤	硬度HRC≤
702C	380	276	12	210	B96
704C	413	276	10	235	C36
705C	483	345	12	235	C36

7 锆及锆合金的腐蚀与吸氢

7.1 锆及锆合金的腐蚀

7.1.1 锆及其合金与氧的反应

有许多因素表明锆在高温下应当具有良好的抗氧化性。这些因素是：锆的熔点高（1 852℃）；氧化物熔点也高（2 675℃左右）；氧化物的挥发性低；氧化物的热力学稳定性大，分解压力低；锆氧化物与锆的比容之比大于1，有可

能形成连续氧化膜。同时，也具有一些不利因素：锆能同相应气体作用生成氮化物、氢化物和碳化物；氧化物在高温下可溶于锆内，即氧化膜内的氧不断从界面处向基体锆内扩散与溶解，使氧化膜内形成氧的空位，这些空位是氧不断进入锆内的通道；ZrO_2 在高温下发生晶体结构转变。因此锆的抗氧化性能要比预期的低得多。

据 Zr－O 系相图，锆能溶解 29%（摩尔分数）氧而形成固溶体，ZrO_2 则能溶有约 4%（摩尔分数）的锆，形成锆在氧化物内溶解的固溶体。

锆在常温下是密排六方结构（α 相）、862℃以上变为体心立方结构（β 相）。α－Zr 有两种间隙位置，四面体间隙和八面体间隙。如 α－Zr 的原子坐标为 000，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$时，配位数为 6 的八面体间隙坐标是$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$和$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$，配位数为 4 的四面体间隙坐标是 00 $\frac{3}{8}$，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8}$，00 $\frac{5}{8}$和$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{8}$。对过渡元素间隙相的研究表明，当非金属原子半径 R_x 同金属原子半径 R_m 之比小于 0.59 时，能形成间隙结构。$R_x/R_m>0.41$ 时，非金属原子占八面体间隙，$R_x/R_m>0.23$ 时，非金属原子占四面体间隙。由于四面体间隙对氧原子或氧离子是太小了，而中子衍射实验也表明，氧原子占有八面体间隙，氢原子占有四面体间隙。

对氧溶在 α－Zr 中的固溶体的晶格常数的研究表明：a 随氧含量的增加而增加，含氧 20%（摩尔分数）时达到最大值，而后缓慢降低；c 也随氧含量增大而增大。

锆的氧化物为 ZrO_2，它有四种结晶形态：单斜晶、正方晶、立方晶和六方晶。单斜晶在 1 000℃以下稳定，是萤石结构的一种畸变；立方晶在 1 900℃以上稳定，具萤石结构；正方晶也是一种畸变萤石结构，约在 1 900℃稳定；单斜晶在 1 900℃长时加热即成六方晶。

对锆在氧气氛内加热时形成的氧化膜的晶体结构研究发现，在 300～700℃之间，9.8 Pa 的氧压下，只有单斜 ZrO_2，而且可溶于锆。一般来说，锆在低温下同氧或水反应时只有单斜 ZrO_2。

在 745 Pa 的压力下，高纯度碘化锆与纯氧在 200～425℃范围内反应起始很快，其氧化速度服从直线规律，而后随着氧化膜的增厚，氧化速度降低，近似地服从抛物线规律，图 11.2-33 表示温度对氧化反应的影响。

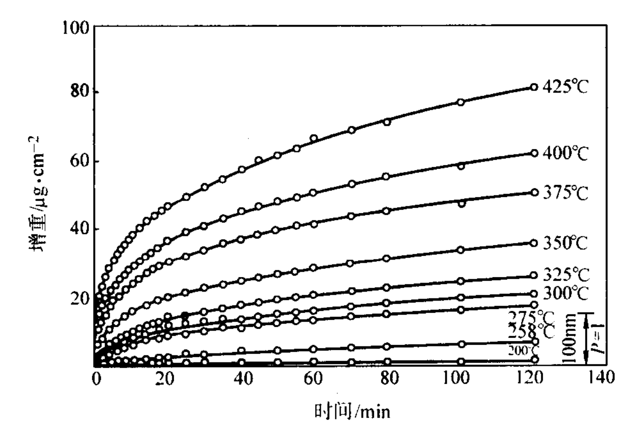


图 11.2-33 在 200～425℃范围内，温度对锆同压力为 745 Pa 的氧的反应的影响

在 600℃～900℃之间，氧化速度也服从抛物线规律，920℃时近似于直线规律。氧压在 98～1 960 Pa 之间变动，对反应速度影响甚小。由抛物线方程计算的锆氧活化能为 134 kJ/mol。

各温度下锆氧化过程中的抛物线速度常数列于表 11.2-77。

表 11.2-77 锆氧化过程中的抛物线速度常数

温度 /℃	氧压力 /Pa	速度常数 K /$g\cdot cm^{-2}\cdot min^{-1}$
200 ± 5	745 ± 0.49	6.3×10^{-14}
225 ± 5	745 ± 0.49	1.02×10^{-13}
258 ± 5	745 ± 0.49	5.0×10^{-13}
275 ± 5	745 ± 0.49	2.28×10^{-12}
300 ± 5	745 ± 0.49	3.02×10^{-12}
325 ± 5	745 ± 0.49	4.03×10^{-12}
350 ± 5	745 ± 0.49	6.90×10^{-12}
375 ± 5	745 ± 0.49	1.33×10^{-11}
400 ± 5	745 ± 0.49	2.13×10^{-11}
425 ± 5	745 ± 0.49	3.57×10^{-11}
593 ± 5	216 ± 0.49	1.1×10^{-9}
597 ± 5	1 991 ± 0.49	1.0×10^{-9}
633 ± 5	2 069 ± 0.49	2.6×10^{-9}
650 ± 5	1 961 ± 0.49	4.8×10^{-9}
655 ± 5	1 971 ± 0.49	4.3×10^{-9}
683 ± 5	39 ± 0.49	9.2×10^{-9}
687 ± 5	69 ± 0.49	1.1×10^{-8}
690 ± 5	186 ± 0.49	1.2×10^{-8}
690 ± 5	480 ± 0.49	9.0×10^{-9}
690 ± 5	726 ± 0.49	1.1×10^{-8}
763 ± 5	29.4 ± 0.49	2.2×10^{-8}
757 ± 5	39 ± 0.49	1.8×10^{-8}
757 ± 5	88 ± 0.49	1.8×10^{-8}
759 ± 5	490 ± 0.49	1.6×10^{-8}
757 ± 5	1 324 ± 0.49	1.3×10^{-8}
759 ± 5	1 981 ± 0.49	2.2×10^{-8}
822 ± 5	18.8 ± 0.49	5.3×10^{-8}
845 ± 5	29.4 ± 0.49	1.0×10^{-7}
876 ± 5	9.8 ± 0.49	8.5×10^{-8}
916 ± 5	19.6 ± 0.49	1.2×10^{-7}①
918 ± 5	19.6 ± 0.49	1.6×10^{-7}①
921 ± 5	29.4 ± 0.49	1.1×10^{-7}
918 ± 5	29.4 ± 0.49	9.2×10^{-8}
918 ± 5	39 ± 0.49	1.4×10^{-7}①
916 ± 5	59 ± 0.49	1.4×10^{-7}①

① 基本符合抛物线规律。

氧在锆内的扩散系数在 800℃时约为 $2\times10^{-9}\ cm^2/s$。

7.1.2 锆及其合金在水和蒸汽中的腐蚀

由于锆及其合金大量应用于水冷反应堆，必须具有良好的腐蚀抗力。因此，锆及其合金在水和蒸汽中的腐蚀的研究有重大的工程意义。

锆在高温水/蒸汽中发生下列反应：

$$Zr + 2H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 2H_2$$

生成的氧化膜覆盖在金属锆表面，表现为增重，反应析出的氢一部分留于水中，一部分被锆吸收，这就是"吸氢"。锆吸收的氢占腐蚀反应生产氢的百分数叫做"吸氢百分数"或"吸氢率"。核用锆合金耐腐蚀性能检验是模拟工况，采用水或蒸汽的堆外高压釜试验方法，测定腐蚀过程中的恒温动力学曲线（单位面积腐蚀增重 Δm－腐蚀时间 t 曲线）。锆及锆合金在高温水和蒸汽中的腐蚀反应可分为两个时期。在腐蚀的初始阶段，动力学曲线呈抛物线规律，腐蚀速率服从经验公式：

$$\Delta m = kt^n$$

式中，Δm 为腐蚀增重；t 为时间；k、n 为在确定温度下为常数。

在腐蚀初期，由于氧化膜附着力好，光滑致密，有保护作用，$n<\frac{1}{2}$，表明膜的生长速度与氧化膜厚度成反比。当膜厚接近 1 μm 时，平方抛物线规律为立方规律所取代，此时 $\Delta m = t^{1/3}$。当膜厚达到 2 ~ 3 μm，氧化膜呈非致密性黏附，逐渐失去保护作用，腐蚀加速，呈线性规律，这一转变过程称为"转折"此时 $\Delta m = kt$。

大量的研究结果表明，锆合金的氧化膜主要是单斜型 $(ZrO_2)_m$，也有（ZrO_2）x（X 为正方、立方和正交）变型。在腐蚀初期，氧化锆未达到化学计量值，其分子式为 ZrO_{2-x}，此时 $x \leqslant 0.05$，主要为柱状正方型 $(ZrO_2)_T$，随后发生向单斜型 $(ZrO_2)_M$ 的转变。在转折后主要是等轴晶的单斜型 $(ZrO_2)_M$ 和少量 $(ZrO_2)_T$。当膜厚达到 50 ~ 60 μm，则全部变为白色的符合化学计量比的 ZrO_2。

除了用 ZrO_2 的同素异型转变来解释腐蚀转折外，还提出由应力引起氧化膜的机械破裂假说以及氧化膜发生再结晶和晶粒长大的再结晶假说。由于锆合金腐蚀规律的复杂性，不可能用某种单一的机理来解释。

影响锆及锆合金腐蚀的因素很多，就堆外因素来说主要是化学成分（合金化元素和杂质元素）、组织状态（由加工过程，即熔炼、锻造、挤压、轧制和各种热处理所决定）、表面状态（酸洗、阳极氧化、高压釜预膜、抛光、喷砂等）以及腐蚀条件（介质、温度、压力等）。

工程上对水冷反应堆锆合金进行 360℃、18.6 MPa 高温高压水和 400℃、10.3 MPa 下的高温蒸汽腐蚀试验。试验方法按 ASTM－G2 标准执行。

在腐蚀检验中，常用的试样是板材试样和管材试样。切取试样后，将其磨光，矩形板材试样的六面均需磨光，冷轧管材试样由于内外表面光洁度均较高，只磨光端面。然后测量并计算表面积。

试样经化学抛光（酸洗）可得到光亮平整的表面。目前 Zr－2 和 Zr－4 合金所用的化学抛光液成分为：45% HNO_3 + 5%HF + 50% H_2O。化学抛光（酸洗）中，通常将试样在酸液中一起一落重复数次，使试样间断地接触酸液和空气（氧），有利于反应。酸洗液温度一般保持在 20 ~ 38℃。酸洗时间一般为 2 ~ 3 min。一俟抛光结束，立即将试样放入流动水中漂洗。漂洗后的试样还要在去离子水中煮沸，以便更好地去除氟离子。然后烘干，在干燥器中放凉后称重。

腐蚀试验　腐蚀试验有静水腐蚀和动水腐蚀两种，静水腐蚀在高压釜中进行，动水腐蚀在动水腐蚀回路中进行。

静水腐蚀包括水腐蚀和蒸汽腐蚀。水腐蚀采取的制度有：316℃，10.9 MPa；336℃，14.0 MPa；360℃，18.6MPa 三种。常用的是最后一种。蒸汽腐蚀常用的是 400℃，10.3 MPa。

动水腐蚀常用的制度是：345℃，16.0 MPa。

腐蚀试验所用的水为经过二次离子交换的去离子水，比电阻在 0.5 MΩ·cm 以上，水质中性。

静水腐蚀时，需根据腐蚀要求和水的特性计算装水量。将样品和所需水一并装入釜中，然后升温，待温度达 130℃ 时，放气（排除釜内空气），然后继续升温到所需的温度和压力，保温，保压至预定时间。

动水腐蚀时，也是类似的升温、保温过程，同时还应根据流速要求计算好试验段的流道截面和所需流量。

经所需时间的腐蚀后，降温，取出样品，干燥后称量，计算。腐蚀工作即告完成。如需长时腐蚀，可重复进行。

结果评价　腐蚀检验后，一般从两方面检查其腐蚀性能的优劣。一是腐蚀增重，即单位面积的腐蚀增重。这标志着材料的腐蚀速度，因此是腐蚀性能的重要指标，常用单位用 mg/dm^2 或 $mg/dm^2 \cdot d$ 表示。其次是观察腐蚀样品的表面状态。抗腐蚀性能优良的锆合金形成黑色光亮的致密氧化膜，而且没有白点白条一类瑕疵。如果膜呈灰色，则抗腐蚀性能不佳。

在锆合金的应用中发现，Zr－Sn 合金除了均匀腐蚀外，还产生疖状腐蚀，即在腐蚀一定时间后，在黑色氧化膜上出现灰白色斑点或鼓泡。这种腐蚀行为一度成为研究热点，开展了大量研究工作。研究证明，疖状腐蚀多出现于沸水堆中，在压水堆中也时有发生。产生疖状腐蚀的原因，除了与反应堆的工况条件如水化学有关外，锆合金的化学成份、加工过程、热处理制度及微观组织有着决定性影响。在堆外高压釜试验中，疖状腐蚀一般在 450℃ 以上蒸汽中产生。在锆管生产技术条件中，已经将疖状腐蚀检验作为一项要求，一般规定样品在 500℃、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀试验 16 h 不产生泡疖。

为了模拟锆合金在压水堆中的使用工况，在堆外腐蚀试验中增加了 360℃、18.6 MPa 加 LiOH 水的检验。锂加速锆合金腐蚀的机制主要观点是：由于 Li^+ 进入晶格中 Zr^{+4} 离子的位置，增加了阴离子空位从而加速了氧的扩散；锂影响再结晶过程从而导致晶粒边界区的扩大，以及氧化时孔洞和裂纹的成核增加；锂增加了氧化膜中孔洞的数量，使氧向氧/金属界面迅速传输而加速腐蚀。

下面是核工业常用锆合金的腐蚀性能实例。

Zr－2 合金的腐蚀性能可用下列在 360℃、18.6 MPa 的压力水中的腐蚀动力学描述。

$$\lg\Delta m = 0.77 + 0.37\lg t$$

式中，Δm 为腐蚀增重，mg/dm^2；t 为时间，d。
110 d 发生转折。

Zr－2 合金在 400℃、10.3 MPa 的水蒸气中，腐蚀动力学方程为

$$\lg\Delta m = 1.10 + 0.32\lg t$$

41 d 天发生转折。

合格 Zr－2 合金在 400℃、10.3 MPa 的水蒸气中，14 d 的腐蚀增重小于 38 mg/dm^2，3 d 的腐蚀增重小于 22 mg/dm^2，表面生成黑色光亮的致密氧化膜，并无白点白条等瑕疵出现。

我国秦山核电站用国产 Zr－4 合金的腐蚀动力学列于表 11.2-78。

表 11.2-78　Zr－4 合金同水和蒸汽反应的动力学

合金	360℃，18.6 MPa 水中	400℃，10.3 MPa 蒸汽
Zr－4	$\Delta m = 6.98t^{0.33}$（$t \leqslant 150$ d） $\Delta m - 31.3 = \frac{t-150}{0.7268 + 0.02279(t-150)}$ $150 < t < 266$	$\Delta m = 12.50t^{0.27}$（$t \leqslant 49$ d） $\Delta m - 36 = 1.701(t-49)^{0.7415}$ $(49 < t < 84)$

Zr－2.5Nb 合金的抗水腐蚀性能和热处理的关系很大。经淬火时效的 Zr－2.5Nb 合金的腐蚀速率比 Zr－2 合金高，在 CO_2 和空气中则更高。在水介质中，Zr－2.5Nb 经长期（如 30 年）腐蚀后和 Zr－2 的差别就很小（指 316 ~ 400℃ 以下的腐蚀），随着腐蚀温度的提高，Zr－2.5Nb（包括冷加工态的）的抗蚀性比 Zr－2 要好，腐蚀性能数据见表 11.2-79 ~ 表 11.2-81。

表 11.2-79　淬火时效的 Zr-2.5Nb 合金的堆外腐蚀性能

（水介质，开始时 pH=5.6~7.3，比电阻 ρ 为 0.1~2 MΩ·cm）

介　质	转折时间 /d	转折时增重 /$mg\cdot dm^{-2}$	转折后腐蚀速率 /$mg\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$	开始 3 d 的增重标准 /$mg\cdot dm^{-2}$	开始 14 d 的增重标准 /$mg\cdot dm^{-2}$	转折后吸氢速率 /$\mu g\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$
水，316℃，10.7 MPa	140	42	0.50	—	—	—
水，360℃，18.6 MPa	50	44	1.38	—	—	19.2
蒸汽，400℃，10.3 MPa	24	54	1.44	<35	<60	64.9

表 11.2-80　冷加工 Zr-2.5Nb 合金的腐蚀性能

挤压温度/℃	退火温度/℃	冷加工量/%	转折后腐蚀速率 /$mg\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$
840	575	23	0.10
840	700	23	0.12

表 11.2-81　淬火-冷加工-时效的 Zr-2.5Nb 合金的腐蚀性能

淬火温度 /℃	冷加工量 /%	500 时效时间/h	转折后腐蚀速率/$mg\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$		
			316℃水	360℃水	400℃蒸汽
880	0	6	0.50	1.38	1.44
880	10	6	0.12	0.40	0.72
880	20	6	0.05	0.20	0.26
880	30	6	0.03	0.10	0.29
880	0	24	0.05	0.43	3.3
880	10	24	0.04	0.39	0.75
880	20	24	0.02	0.13	0.45
880	30	24	①	0.08	0.29

① 966 d 未达转折。

Zr-1Nb 合金同其他锆合金一样，其腐蚀性能与热处理后的组织状态有关。在冷轧及随后的退火这种常规工艺中，退火温度及保温时间决定了合金的组织，也就决定了腐蚀性能。从 Zr-Nb 相图可以看出，在 700℃以上退火，可能使富铌的 βZr 相保存下来，使合金的耐蚀性恶化，然而在单析转变线以下退火，βNb 相取代 βZr 相，提高了耐蚀性能。焊接使 Zr-1Nb 合金的耐蚀性下降，需要进行后续热处理。表 11.2-82 是我国研究者试验的 Zr-1Nb 合金在 400℃，10.3 MPa 条件下的腐蚀试验结果。

正在研究中的新型锆合金比传统锆合金有优异的抗腐蚀性能。

图 11.2-34 是 ZIRLO 和 Zr-4 锆合金 360℃，18.6 MPa 水中腐蚀试验结果，图 11.2-35 是 ZIRLO 合金和 Zr-4 合金在 360℃，18.6 MPa 含锂水中的腐蚀结果。

图 11.2-36 是 M5 合金和 Zr-4 合金氧化膜厚度随燃耗的变化。

图 11.2-37 和表 11.2-83 是 E635 合金包壳管和 Zr-4 合金包壳管含锂离子水中的腐蚀试验结果。

图 11.2-38~图 11.2-40 是新型锆合金 NZ2 和 NZ8 的堆外腐蚀性能试验结果，可以看出新合金有良好的抗腐蚀性能，在500℃，10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 500 h，不出现泡疖；

表 11.2-82　Zr-1Nb 合金在 400℃，10.3 MPa 蒸汽腐蚀动力学方程

试样状态	腐蚀动力学方程 $\Delta m = kt^n$	转折时间 /d	转折前平均腐蚀速率 /$mg\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$	腐蚀速率常数 k /$mg\cdot dm^{-2}\cdot d^{-1}$
冷加工	$\lg\Delta m = 0.954 + 0.43\lg t$	126 d 未见转折	0.61	9.0
消应力退火 500℃/1 h	$\lg\Delta m = 0.903 + 0.43\lg t$ $\Delta m - 53 = 0.72\ (t-70)$ $(t>70)$	70	0.65	8.0
再结晶退火 580℃/1 h	$\lg\Delta m = 0.977 + 0.43\lg t$ $\Delta m - 62 = 1.12\ (t-56)$ $(t>56)$	56	0.95	9.5
焊接	$\lg\Delta m = 1.079 + 0.43\lg t$ $\Delta m - 54 = 1.38\ (t-28)$ $(t>28)$	28	1.44	12.0

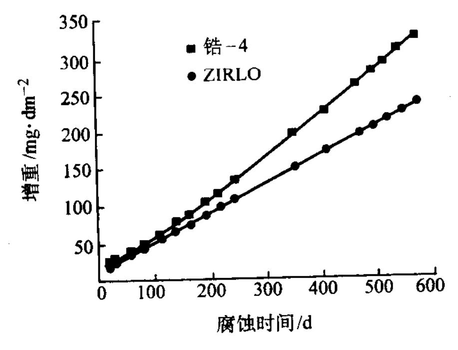
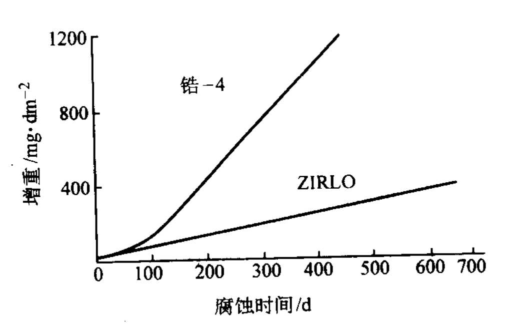


图 11.2-34　ZIRLO 和 Zr-4 锆合金 360℃，18.6 MPa 水中腐蚀结果



11.2-35　ZIRLO 和 Zr-4 锆合金 360℃，18.6 MPa 含锂水中腐蚀结果

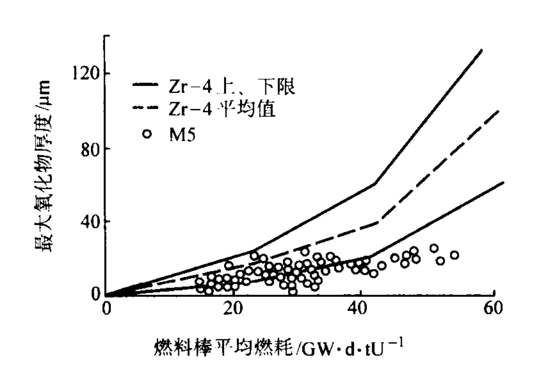


图 11.2-36 Zr-4 和 M5 合金的氧化膜厚度随燃耗的变化

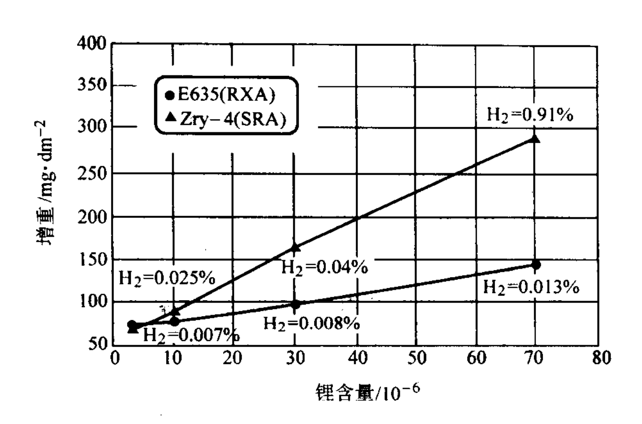


图 11.2-37 Li^+ 含量对包壳管在水中腐蚀的影响

表 11.2-83 包壳管在 360℃，18.6 MPa 水中的氧化膜厚度和吸氢量

合金	高纯水				含 $70\times10^{-6}Li^+$ 水			
	300 d		1 300 d		300 d		1 000 d	
	氧化膜厚/μm	$H/10^{-6}$	氧化膜厚/μm	$H/10^{-6}$	氧化膜厚/μm	$H/10^{-6}$	氧化膜厚/μm	$H/10^{-6}$
E635	6.6	40	24	400	9.6	130	35	460
Zry-4	6.4	90	26	1 600	98	5 030	—	—

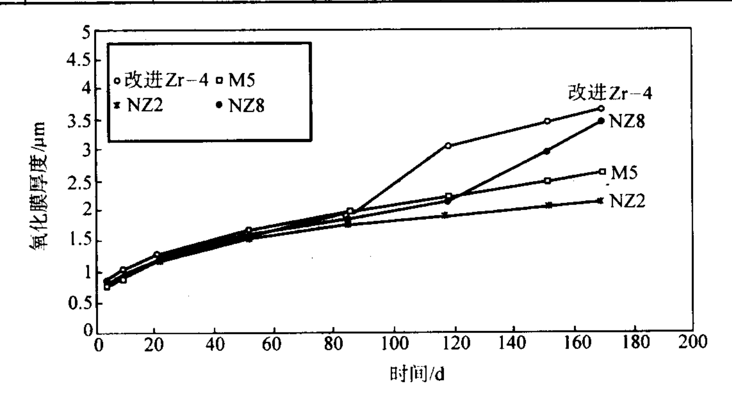


图 11.2-38 几种合金在 360℃，18.7 MPa，含 $3.5\times10^{-6}Li^+ + 1\,000\times10^{-6}B$ 的水中腐蚀试验结果

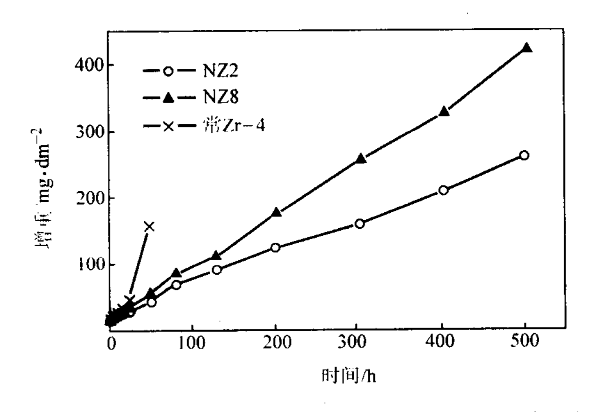


图 11.2-39 新锆合金管材（M 态）500℃，10.3 MPa 腐蚀试验结果

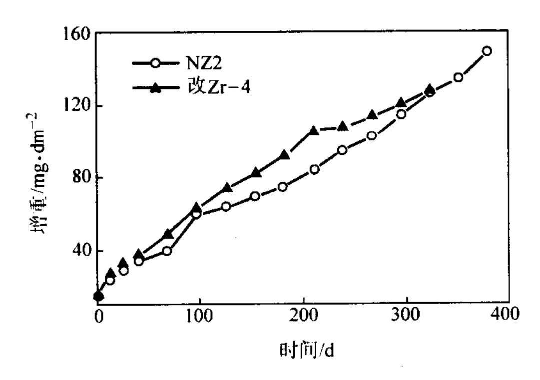


图 11.2-40 新合金板材（M 态）400℃，10.3 MPa 蒸汽腐蚀试验结果

NZ2 合金在 360℃，18.7 MPa 含 Li^+ 和 B 的水中抗腐蚀性能优于 M5 合金；400℃，10.3 MPa 过热蒸汽中的均匀腐蚀抗力和改进 Zr-4 合金相当。

7.1.3 锆及锆合金在液态金属中的腐蚀

液体金属腐蚀和水腐蚀是两种完全不相同的腐蚀过程，在液态金属腐蚀系统中，主要发生的几种腐蚀过程有：简单溶解、与介质中杂质（氧、碳等）反应、晶间渗蚀及质量迁移等。

对于锆在液态金属中的腐蚀，由于锆是一种强还原剂，因此，在不少情况下，锆的腐蚀可能因为液体金属内有微量氧杂质存在而增加，氮、氢等沾污物的存在也对锆的腐蚀起重要作用。锆在含氧液体金属中，由于形成 ZrO_2 膜而被腐蚀，几乎总是增重的。和水腐蚀不同的是只形成黑色紧密黏附的氧化膜，而没有出现疏松白色氧化膜的情况，这大概是由于液态金属中提供的氧量有限的缘故。

锆在各种液态金属中的静态等温条件下的腐蚀结果列于表 11.2-84。

表 11.2-84 锆在各种液体金属内的腐蚀

液体金属	在下列温度下的耐蚀性			腐蚀情况
	300℃	600℃	800℃	
Bi	—	不良	不良	在816℃，50 h后锆完全溶解；在1 000℃下，4 h内便严重腐蚀
Bi－In－Sn共晶体（57.5%＋25.2%17.3%）	—	不良	—	在649℃，500 h后，锆被强烈腐蚀
Bi－Pb共晶体（55%＋44.5%）	良好	有限	—	在649℃，500 h内，腐蚀情况适度
Bi－Pb－In共晶体（52.3%＋25.8%＋21.9%）	—	不良	—	在649℃，500 h内，腐蚀情况从适度到强烈不等
Bi－Pb－Sn共晶体（52%＋32%＋16%）	良好	有限	—	在649℃，500 h内，腐蚀情况从适度到强烈不等
Ga	有限	不良	—	在100℃，锆是耐蚀的，高温下形成化合物 Ga_3Zr
Hg	不良	不良	—	锆很易与汞形成合金，在316℃，330 h后锆上清晰地形成一层汞齐层
Pb	良好（327℃）	有限	有限	一块试样在816℃，100 h后显著被腐蚀，另一块试样在1 000℃，5 d后仅适度腐蚀
Mg	—	—	—	在651℃溶点下不良
Na，K，NaK	良好	良好	—	

一些锆合金在500℃，含有约0.1% O_2 的钠中进行一个月静态钠腐蚀试验的结果列于表11.2-85。

表 11.2-85 锆合金在钠中的静态腐蚀

合金名义成分	腐蚀速度/mg·dm^{-2}·(30 d)$^{-1}$	合金名义成分	腐蚀速度/mg·dm^{-2}·(30 d)$^{-1}$
Zr－2%Al	+0.11	Zr－7%Mo	+0.22
Zr－8%Cr	+0.15	Zr－10%Ti	+0.18
Zr－2%Fe	+0.14		

钠中氧含量对锆的耐蚀性的影响见表11.2-86。

表 11.2-86 钠中氧含量对锆的耐蚀性的影响

试验条件	Na_2O的名义含量/%	腐蚀速度/mg·dm^{-2}·(30 d)$^{-1}$
在不锈钢容器中的静态试验，在500℃下试验一个月，数值为三个试样的平均值	0.01	+0.12
	0.05	+0.47
	0.1	+0.74
在450℃下，一个月的试样转动实验：试样直径50.8 mm，转速1 725 min^{-1}，圆周速度4.27 m/s	0.0	+0.10
	0.01	+0.23
	0.5	+0.94

在电磁泵驱动的小型回路中，热区温度510℃，冷区温度385℃，钠流速为3 m/s，试验时间一个月，结果热区锆试样增重为0.57 mg·dm^{-2}·(30 d)$^{-1}$，冷区锆试样增重为0.07 mg·dm^{-2}·(30 d)$^{-1}$。

7.2 锆及锆合金的吸氢

锆对氢是活性的，在同氧尚不会起反应的温度下，就发生吸氢作用。锆合金吸氢是与水腐蚀反应的结果，所以锆及锆合金在含氢或水蒸汽的气氛内的性态，具有重要的工程意义。在锆合金中，氢的固溶度很有限，一旦超过固溶度就会沉淀出氢化锆相，由于该相是脆性相，特别是温度低于150℃时，其危害更大，对合金的力学性能影响很大，主要危害是产生脆性。在水冷反应堆中，用锆合金作 UO_2 燃料包壳的燃料元件中，吸氢是不可避免的，包壳的氢脆破坏是最受关注的问题。

7.2.1 氢在锆及锆合金中的存在形式

图11.2-41示出Zuzek，E.，等人1990年发表的Zr－H系相图。

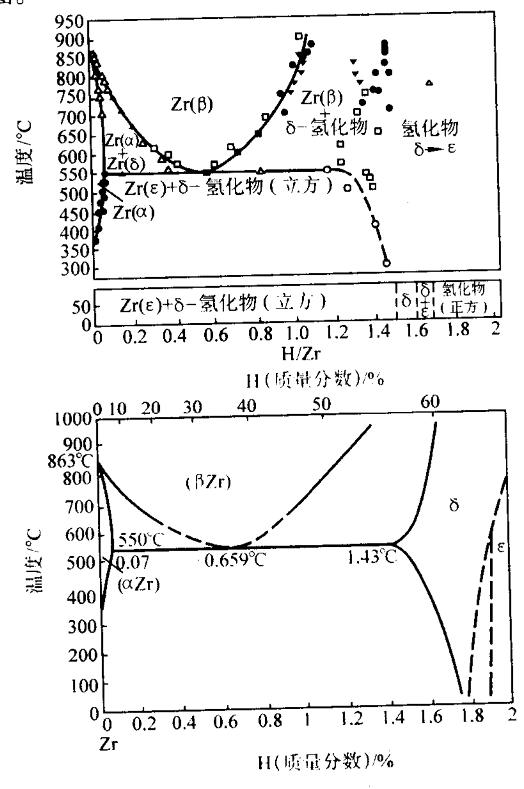


图 11.2-41 Zr－H系相图（Zuzek，1990）

从Zr－H相图可知，氢在α－Zr内的溶解度明显地随温度而变化，一定温度下，有一定的极限固溶度。在室温下低于几个 10^{-6}（质量分数），在300℃时约为 80×10^{-6}，在400℃时约为 200×10^{-6}。当氢含量超过极限固溶度，或降低温度时，就将析出氢化物。所以在吸收过量氢的锆合金包壳

中，不论是室温还是在运行温度条件下，都有氢化物存在。

对氢在锆合金中的平衡固溶度，进行过多次测定，多次测定的结果略有差异，但大体一致。用最小二乘法处理实验结果，得到氢在锆中的平衡固溶度为：

$$C_H = 1.61 \times 10^5 \exp(-8\,950/RT)$$

在Zr-2、Zr-4合金中的固溶度为：

$$C_H = 9.9 \times 10^4 \exp(-8\,250/RT)$$

吸氢量的表示方法有以下几种：

1）重量吸氢量表示被样品吸收的氢的平均浓度，一般以10^{-6}为单位，记作ΔH_p。

2）单位面积吸氢量（mg/dm^2），记作ΔH_s。

3）占理论上产生氢量的分额（常以百分比表示），记作F。

不难找到ΔH_p、ΔH_s、F这些量与腐蚀增重（mg/dm^2）之间的相互联系。根据腐蚀反应，样品每吸收32 g氧就产生4 g氢。如果假定腐蚀增重完全是由吸氧造成的，忽略吸氢对增重的贡献，腐蚀增重为Δm（mg/dm^2）时，那么，理论上产生的氢量应是$\frac{1}{8}\Delta m$，于是

$$\Delta H_s = \frac{1}{8} F \Delta m \ (mg/dm^2)$$

在厚度为δ（cm）的每平方分米样品内，其平均浓度：

$$\Delta H_p = \frac{\Delta H_s}{\rho_{Zr}\delta} \times 10 = 1.25 F\Delta m/(\rho_{Zr}\delta)$$

以上是指样品单面腐蚀情况，如果样品两面受腐蚀，显然上式结果应乘以因子2。

由上述可见，忽略吸氢对腐蚀增重的贡献，使问题的处理变得很简单。但只有在F较小的情况下，这种处理才不会产生太大的误差。上述吸氢和腐蚀增重的关系说明，在一定条件下，两者应成线性关系。

在已知腐蚀增重为Δm时，对反应堆锆合金构件进行吸氢估算使用上面的公式较为方便。在实验室的研究工作中，则往往利用下式：

$$\Delta H_s = m\Delta H_p \times 10^{-8} \times \frac{1}{S}$$

$$F = \frac{8m\Delta H_p}{\Delta m' \times 10^8 - m\Delta H_p} = \frac{8m\Delta H_p}{10\left(\Delta m' - \frac{m\Delta H_p}{1\,000}\right)} \times 10^{-2}$$

式中，m为试验样品质量，g；$\Delta m'$为样品总增重，mg；S为试样腐蚀表面积，dm^2；

其他符号意义同前。值得注意的是，这里样品总增重中包括氧和氢两部分的贡献。

如上所述，氢在锆中的固溶度很小，当氢含量超过极限固溶度，或降低温度时，就析出氢化物。氢化锆是一种或多种中间相，即γ、δ、ε相。它们的存在与氢的浓度以及冷却速度相关。

δ相是一种稳定的氢化物，在冷却速度低于1.3℃/min时形成，Zr-4合金中的氢化物几乎都属于δ类型。δ相具有面心立方结构，$c/a=1$，相应的氢浓度在61.4%～52.5%（摩尔分数），$a=0.477\,3 \sim 0.477\,8$ nm。其中氢原子随机地占据8个四面体的共有位置，最大的占有率为83%，相对应于$ZrH_{1.66}$，其密度为5.65 g/cm^3。在CANDU堆中使用的Zr-2.5%Nb合金材料，δ氢化物相占主导地位。

γ相是一种亚稳的氢化物，它于低温下产生在α+δ相区，在提高冷却速度产生马氏体转变时形成。它一般具有面心立方结构，其组成相应于ZrH，$a=0.459\,6$ nm，$c=0.496\,9$ nm，其中氢原子占据四面体的下列位置：（1/4、1/4、1/4），（1/4、1/4、3/4），（3/4、3/4、1/4）和（3/4、3/4、3/4），它的密度为5.62 g/cm^3。

ε相是δ相在低温时转变形成，其c/a小于1，接近0.9，其组成符合ZrH_2（$a=0.498\,0$ nm，$c=0.444\,5$ nm），其中氢原子占据四面体的间隙位置（1/4、1/4、1/4）和等效位置。

7.2.2　氢的危害及吸氢机理

氢对锆合金材料的危害主要是产生氢蚀、氢脆和氢鼓泡。当锆合金包壳管在高温运行时，吸收腐蚀反应生成的氢形成氢化物，也可以看作是一种氢蚀过程。氢化物的析出破坏了α-Zr晶粒的完整性，产生微裂纹或体积增大（$ZrH_{1.6}$的体积比Zr大14%），使性能下降，特别是导致材料韧性和强度下降，从而使材料变脆。当锆合金包壳的运行温度低于150℃，基体中沉淀析出的氢化物呈脆性。因此锆合金的吸氢与氢脆是威胁燃料元件安全的一个隐患。早期的美国萨凡纳河反应堆中的Zr-2合金包壳管曾因"氢脆"而造成破损之后，已有多起由于氢化物引起反应堆燃料元件破损事故的报导，因此锆合金的吸氢问题和氢化物研究是一个长期引起普遍关注的问题。

氢化物小片的有害作用在于明显降低锆合金的延性。大量的试验结果表明，锆合金力学性能的变化与氢含量、试验温度、氢化物取向及大小有关，其中以试验温度和氢化物取向及大小的影响最大。

过量固溶在Zr-4合金中的氢以氢化物的形式析出，严重影响合金的力学性能，使材料脆化。其机理是氢进入锆合金部件，它沿着应力方向或向热梯度迁移，当局部浓度超过固溶度极限时，析出氢化物，而且氢化物的析出集中在低温区或较高的拉应力区。最有害的氢化物是处在与应力垂直方向的氢化物。Zr-4合金的氢致脆性与温度、氢含量相关。

氢致脆化可能有两个过程，第一个过程是裂纹的萌生和扩展所产生的结果，被称作延迟氢化物开裂（delayed hydride cracking，DHC），是一种局部机制。第二个脆化过程是由于大量的径向氢化物的存在使锆锡合金的断裂韧性降低，是一种综合机制。

锆合金吸氢机理虽然还有许多未知因素，但共同的认识是锆合金吸氢是与水腐蚀反应的结果，也可以通过有缺陷的燃料元件中观察到的以及出现与异种金属接触时的其他机理吸氢。对于锆合金制件而言，其氢含量增加的机理主要有4种：

1）在高温水腐蚀过程中吸氢；

2）锆制件清洁表面与气态氢的直接反应（无锆以外的其他元素）；

3）氢通过锆合金制件内与氢有很高活性的异种金属的金属键扩散；

4）锆在电解液中的阴极极化。

上述4种机制在反应堆工况条件下都已看到。在锆合金与高温水接触时的吸氢总是第一种机制，试图通过这一机制降低氢进入的速度曾是锆锡合金发展的推动力之一。从坎杜堆的环隙进入压力管外的氢气被吸收是压力管破坏的一个因素。氘通过滚轧处的金属接触从端部钢制配件扩散到压力管是Zr-Nb合金压力管早期因氢化物延迟氢脆开裂的原因，后来一直对这种氢化物的积聚和迁移进行监测。锆合金在水中的阴极氢化只是在低温堆中才观察到。

7.2.3　影响锆合金吸氢的因素

1）材质的影响　图11.2-42表示了若干锆的合金成分对其吸氢性能的影响。由图可见，加镍可明显地增加吸氢，而加锡对吸氢基本上没什么影响；加少量的铁和铬可减少吸

氢；锑减少吸氢的效果最大，但将锑加入 Zr－2 合金中，则效果不大。铁、铬之所以能减少吸氢，是因为合金中的铁、铬与锆形成的金属间化合物具有很强的阴极特性，使锆阳极极化，而这些金属间化合物很容易被氢去极化，表面易于放氢，因而减少了氢进入氧化膜的可能性。锆－镍金属间化合物的作用则相反，其氢超电压不很高，吸附氢的能力较强，而原子氢的脱附步骤是决定析氢过程的重要步骤，因此在析氢过程的同时，生成了超过平衡数量的吸附氢，使氢通过扩散达到金属内部，也就是说，相对而言，放氢较慢，提高了吸氢量。

正是从减少吸氢观点出发，发展了如今压水堆电站普遍采用的、吸氢量比 Zr－2 低的 Zr－4 合金。图 11.2-43 和表 11.2-87 比较了 Zr－2、Zr－4 合金的吸氢性能。在 350℃的静水中，前者吸氢率约是后者的 2/3，在 335℃动水回路中，前者的吸氢率约是后者的 1/2。

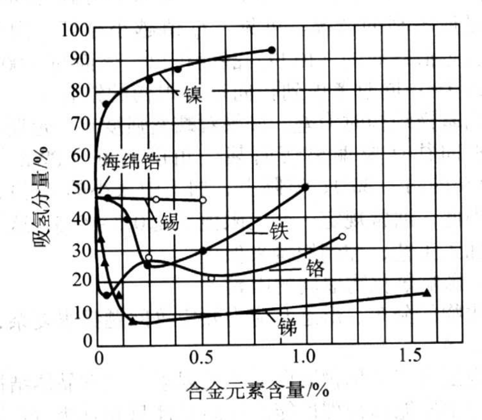


图 11.2-42　合金元素对锆基合金吸氢性能的影响
（在 360℃的静水中 575 d）

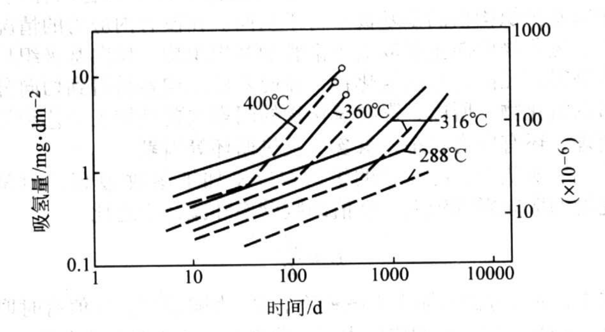


图 11.2-43　Zr－2 和 Zr－4 合金的堆外吸氢
——Zr－2　-----Zr－4

表 11.2-87　Zr－2 和 Zr－4 合金在堆外试验中腐蚀转折后的吸氢速率①

温度/℃	吸氢速率/mg·dm^{-2}·d^{-1}	
	Zr－2	Zr－4
290	0.001	0.000 4
310	0.004	0.001 5
360	0.015	0.007
400	0.030	0.003

① $\Delta H_s = \frac{1}{8}\Delta m \times F$。

2）腐蚀环境的影响　腐蚀环境的影响主要是温度和水中含氢量与含氧量，温度可以从两个方面影响吸氢程度。第一，温度高，腐蚀速率就大，相应的吸氢量会增高；第二，温度影响氢在锆合金中的溶解度：温度越高，其溶解度越大。

另外，吸氢量通常随水中溶解氢的浓度的提高而增加。这是因为水中溶解的氢将大大减弱新生成的氢原子复合成分子氢。和氢的作用类似，其他杂质还原剂（如 D_2、CO 等）也将使吸氢增加。和氧的作用类似，其他一些杂质氧化剂（如 $NaNO_2$、CO_2 等）也将减少吸氢。

3）冷却剂流速影响，流速低，气体容易附着在合金表面；流速高，气体则不易附着，因此高流速时的吸氢量要低一些。

7.2.4　氢化物取向及氢化物取向因子

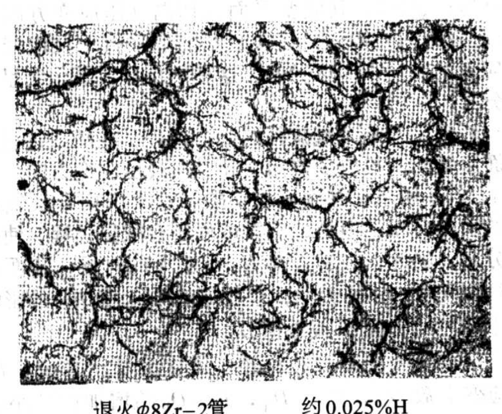
（1）氢化物的形貌

氢化物的形貌、尺寸大小、取向、结构和分布以及取向的一致性与氢含量、冷却速度和热处理有关。氢化物形貌与应力和显微结构相关，即与织构、晶粒大小、晶粒形状有关。氢化物的形貌和取向分布对材料的力学性能有明显影响。图 11.2-44 为典型的 Zr－2 合金氢化物显微照片。

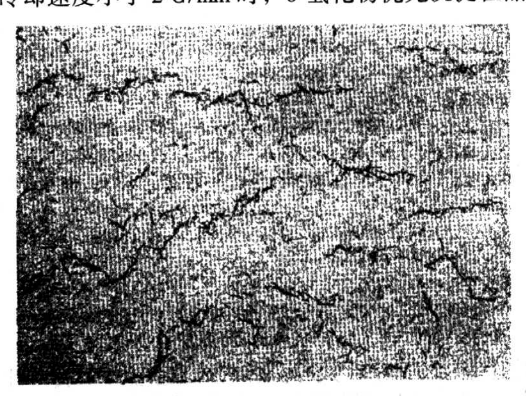
单个氢化物是针状或片状，在低倍下就可看出单个氢化物是大量氢化小片的复合材料，TEM 观察发现，氢化物通常是成排、缠绕和成堆的团状。氢化物的形貌是复杂的，像包米滇似的结构。γ－氢化物呈扁平的针状，而 δ－氢化物则是片层状，其厚度一般是 0.1～1.0 μm，其结构随氢含量以及氢化过程而异。

随着氢含量的增加和冷却速度的降低，氢化物会由针状 γ－氢化物变为片状 δ－氢化物，由纯粹的晶间形式析出变成穿晶和晶间混合形式分布，如图 11.2-45。

氢化物沉淀的位置主要依赖于冷却速度。实验发现，当冷却速度小于 2℃/min 时，δ 氢化物优先沉淀在晶界上，其



退火 φ8Zr－2管　f_{48}=0.68　约 0.025%H　200×径向↑



退火 φ8Zr－2管　f_{48}=0.34　约 0.015%H　200×径向↑

图 11.2-44　Zr－2 合金的氢化物照片

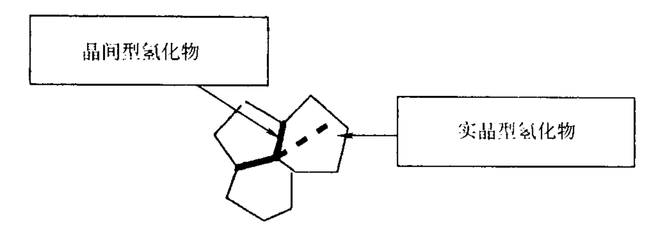


图 11.2-45　晶间型和穿晶型氢化物示意图

尺寸较大，是非孪晶的，当晶界上全部有利位置被氢化物占据后，随后的沉淀相是穿晶的。在较高的冷却速度下，沉淀相是不同的穿晶型的，其截面尺寸约 0.3 ~ 1 μm，内部孪晶的，而且通常以晶界侧面板条的形式。在冷却速率大于 10℃/min，几乎所有的沉淀相是 γ 相。在空冷时（~40℃/min）只能看到 γ 氢化物。对于 Zr-4 合金，如果冷却速度低于 1.3℃/min，氢化物的形貌和分布不随氢含量而变化。对于 β 处理后的 Zr-4 合金，氢化物沉淀在大块 β 晶粒的薄片内表面层之间。而对于消应力和再结晶的 Zr-4，氢化物沉淀则是晶间的或穿晶的。

文献［17］研究 Zr-4 合金管材中氢化物的生长方式指出，在低倍视场中，氢化物形貌似乎是连续的细条状，而在高倍视场中观察到氢化物却是断续排列的，其生长情况比较复杂，基本特征是：氢化物条以尖端延伸的方式向前生长，氢化物条的粗细差别不大，而长短的差别较大。当两条氢化物相遇时，不是彼此连接而是出现两种情况，一种是彼此错开，各自继续向前生长；另一种是停止向前生长，尖端变钝、变圆。另外，从样品的纵向剖面和横向剖面来看，氢化物都呈条状，但其组织形貌是薄片状，氢化物条的宽度值反映了氢化物条的厚度。，据统计，氢化物条的宽度值与氢含量并没有规律性的对应关系，尽管氢含量变化大，但氢化物条的宽度变化并不大。

（2）氢化物取向

氢化物具有明显的方向性。由于锆是密排六方晶格结构，它是各向异性的，在加工过程中形成织构，这种方向性使氢化物也具有方向性。研究氢化物的方向性时同时测定和研究材料的织构。通常，氢化物的析出有所谓惯析面。锆及锆合金中氢化物的惯析面为 $\{10\bar{1}l\}$，如图 11.2-46 所示的一组棱锥面。它与基面的夹角并不是固定的，因合金系不同而不同。如纯 Zr 的惯析面主要是柱面 $\{10\bar{1}0\}$，即纯锆的滑移面，而在 Zr-2 和 Zr-4 合金中，$l=7$，即惯析面为 $(10\bar{1}7)$，与基面夹角约为 15°，因此可以近似认为（0002）面为 Zr-4 合金氢化物析出的惯析面。测定织构时，关键就是测定（0002）面的取向。

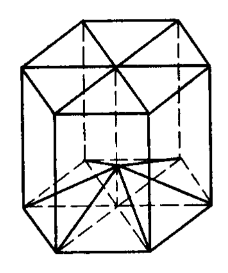


图 11.2-46　氢化物惯析面 $\{10\bar{1}l\}$ 的图示
（即图中粗线所示的一组棱锥面）

氢化物还具有一种应力取向效应，即在应力下会发生“转动”。氢化物在应力下析出时，倾向于垂直于拉应力而平行于压应力的方向。因此，对使用于反应堆中的锆合金包套管来说，氢化物与周向的夹角越大（即呈径向分布），就越容易在应力下“转动”，也即应力取向的敏感性越大，容易变成完全的径向分布。

（3）氢化物取向因子

为了描述氢化物的取向，实践中引入一个氢化物取向因子来表征氢化物取向情况。氢化物取向因子的定义是：

$$f_n=\frac{\text{取向与参考方向在 } n°\sim 90° \text{之内的氢化物片（}i\text{ 条）}j\text{ 数}}{\text{取向在参考方向 } 0°\sim 90° \text{内氢化物片（}i\text{ 条）}j\text{ 总数}}$$

这里 f_n 即氢化物取向因子，n 表示角度，实践中 n 值不同，例如有 f_{40}、f_{45}、f_{48} 等；参考方向通常是管材的切向（或周向）。

通常把取向与管材切向所成 $n°\sim 90°$ 之内的氢化物片（条）叫做径向氢化物，而把取向与管材切向 $0°\sim n°$ 之内的氢化物片（条）叫做切向氢化物或周向氢化物。所以氢化物取向因子又叫径向氢化物取向比率。

f_n 越小，则切向分布的氢化物的比率越大，径向基极分布越强。$f_n=1$，则氢化物呈径向分布，得到切向基极织构，这是最不利的情况。可见，f_n 值越小越好。因为氢化物主要在近似基面的 $(10\bar{1}7)$ 晶面析出，该面与（0001）晶面交角约 15°；同时考虑到径向基极织构的锆合金的蠕变强度比切向基极织构时为差，如果对蠕变强度有一定要求，则氢化物取向往往要偏离切向某一角度为好（PWR 的约为 45°，BWR 的约为 30°）；实际上，加工中太小的 f_n 值也不易得到，因此，通常规定一个上限值 $f_n\leqslant 0.3\sim 0.5$，这要通过合理的加工工艺，控制织构来保证。

（4）影响氢化物取向的因素

氢化物的分布、形态和应力效应等问题都很复杂，影响因素也很多。

织构是决定氢化物取向的主要因素。六方晶体结构的物质，其力学性能和物理性能的各向异性只和基极（C 轴）的取向有关。因此，锆管的织构是指（0001）晶面法线即基极的取向分布。径向基极织构指的是基极平行于圆管的径向，切向基极织构指的是基极平行于切向。在没有内应力的情况下，氢化物取向主要取决于锆管的基极织构。切向基极织构容易得到径向分布的氢化物，径向基极织构容易得到切向分布的氢化物。所以，影响氢化物的因素主要是加工工艺和热处理，还有应力状态、氢含量及热循环等因素。

一般认为，冷轧管的织构取决于加工参数 Q 值，对氢化物的取向影响较大。Q 值即减壁率和减径率之比。

$$Q=\frac{R_W}{R_D}$$

式中，R_W 为管材加工中减壁率；R_D 为减径率。Q 值有时取 Q_{iD} 和 $Q_{\bar{D}}$，即分母相应取内径变化率和平均直径的变化率。

管材加工是一减壁减径过程。如采用空拉工艺，是一减径过程；$Q=0$，其应变平面由切向（压应变方向）和轴向（拉应变方向）构成。结果是基面取平行于拉应变而垂直于压应变的方向，即取径向，这种织构导致氢化物呈明显的径向分布。

轧管工艺是减壁减径的复合过程，在减壁过程中，应变平面由轴向（拉应变方向）和径向（压应变方向）构成，如图 11.2-47 所示。基面就取切向。这种织构导致氢化物呈良好的切向分布。但是，轧管过程还有减径过程，使基面取径向分布。因此，在加工率 R_A 足够大的时候，基面取向既受直径变化率 R_D 的影响，也受壁厚变化率 R_W 的影响，即取决于它们的比值 Q 或差值 D_{tp}。

从实验数据看，对每轧一道次的管子来说，f_n 值随工程应变参数 Q_{iD}，$Q_{\bar{D}}$，D_{tp}，$R_A\cdot Q_{\bar{D}}$ 的增加而减小；同样 f_n 的值也会随微观真应变参数 $\varepsilon_W/\varepsilon_{iD}$，$\varepsilon_W/\varepsilon_{\bar{D}}$，$\varepsilon_A\cdot\varepsilon_W/\varepsilon_{\bar{D}}$ 的增加而减小。这只是反应了 f_n 变化的趋向，要使 $f_n\leqslant 0.3$，这些参数应为多大，还要根据内径收缩量的大小而定，因为内

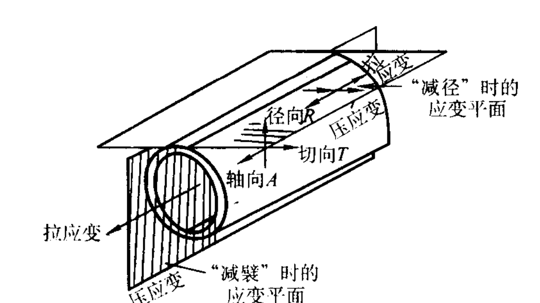


图 11.2-47　减径和减壁过程中锆管的应变平面及基面分布示意图

径收缩量大对氢化物分布是不利的。

在许多氢化物照片上，常常能看到氢化物取向在内外表面不同，近外表面的氢化物趋于径向而内表面氢化物趋于周向分布。对于这一现象，有些人认为是成品管矫直造成的，这一观点主要是受氢化物应力取向效应的影响而产生的，但从不少实验结果来看，这种看法是不全面的。

如对存在这一现象的矫直过的 Zr-4 合金管经 400℃，1 小时的消除应力退火，发现经矫直而后消除应力退火的氢化物取向与未经这种退火的没有什么差别，近外表面的氢化物仍有径向分布现象。而且，如果最后一道轧制是内径不减，只减壁，加工率 R_A 足够大的话，外表面的氢化物就呈圆周分布。这就说明，产生这一现象主要是由于管的内外径收缩率不同而造成的。因此，只有加大减壁量，使外壁部分的 Q 值大到一定值时、才能使外壁部分的氢化物也呈周向分布。

在织构测定中，也引进一基极取向因子 V_n，V_n 是基极分布在与径向成 $n°\sim90°$ 之间几率的百分数。V_n 越大，(0002) 面极点在径向的就越少，在周向的就越多；氢化物片方向取径向的就越多，即 f_n 值也越大。测出织构的极图或反极图就可反映出 (0002) 面的取向情况。

在大应变时，孪晶和滑移系之间出现稳态相互作用。结果是轧制时基面平行于主要变形方向，而挤压时则垂直于变形方向。最终的织构可能随着加工方式而改变。对于冷加工板材或管材，其织构是大多数晶粒偏离横向 30°～40°，如图 11.2-48 (0002) 极图所示。在管材皮尔格轧制时，织构可以通过控制 Q 值而控制，当减壁大于减径时得到强的径向织构，即织构的 C 极靠近图中的 RD 方向（图 11.2-49）。冷加工和消应力退火后，<10$\bar{1}$0> 方向平行于轧向，再结晶时，围绕 C 向转动 30°，而后轧向与 <11$\bar{2}$0> 方向排为一致。

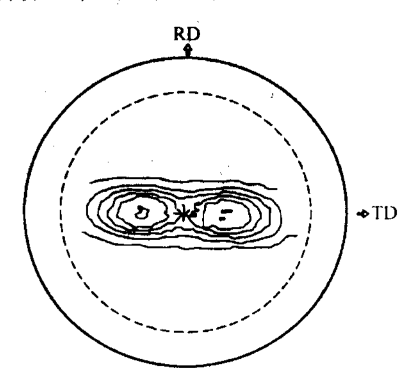


图 11.2-48　冷轧 Zr-2 板的 (0002) 极图

变形类型	管	应变椭圆（垂直于变形方向的面内）	变形织构 (0002) 极图	变形织构 {10$\bar{1}$0} 极图
管材变形 $\frac{R_W}{R_D}>1$	RD AD TD	RD TD	AD TD	AD TD
$\frac{R_W}{R_D}=1$	RD AD TD	RD TD	AD TD	AD TD
$\frac{R_W}{R_D}<1$	RD AD TD	RD TD	AD TD	AD TD

图 11.2-49　变形类型、应变椭圆和极图

（图中 R_W—减壁率；R_D—减径率）

图 11.2-50 是锆-1%铌合金包壳管内氢化物取向 f_n 与加工过程中 Q 值的关系。

实验证实，在完全再结晶温度以下退火时，退火对管材中氢化物取向无明显影响，但在再结晶温度以上退火时，就影响氢化物分布，而且，退火温度愈高，氢化物愈趋于混乱分布状态。因此，加工工艺对氢化物取向的影响主要还是指最后一次中间退火到加工出成品管的这一段加工工艺。

另外，铸锭在锻造开坯后经 β 水淬，对氢化物而言，也能使其分布更细。

值得注意的是，如果在加热时溶解的氢化物，在冷却析出时处在应力作用下，则其取向要与拉应力垂直，与压应力平行。这叫做应力取向效应。相对于原来的取向，是在应力作用下的重新取向，所以又叫做应力再取向。锆管在冷加工过程中经过剧烈形变所造成的残余内应力，由高温冷却时的锆基体的各向异性所造成的热应力，以及使用条件下经受的

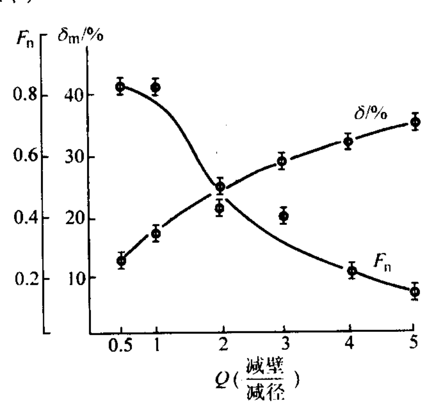


图 11.2-50　锆-1%铌合金包壳管内氢化物取向 f_n 与加工过程中 Q 值的关系

工作应力等等都可以影响氢化物的分布。即使是一个初始性能好的包壳管，由于一定条件下的应力取向效应，氢化物的取向也可能由切向变为径向，从而是加剧氢脆。

图 11.2-51 说明氢化物形成与应力的关系，可以看出有应力的弯管中的氢浓度以及氢化物取向沿管壁厚度方向（也是应力状态）的变化。管子内侧是处于环向拉应力，这时氢化物沿径向平面析出，而在管子外侧氢化物倾向于沿惯习面析出，即主要沿切向。

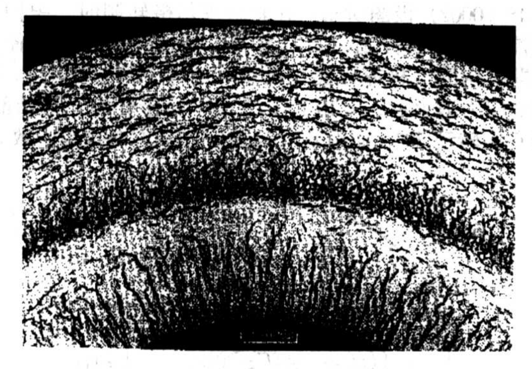


图 11.2-51　氢化物形成与应力的关系

取向效应产生的原因是当氢化物在垂直拉应力方向析出时，可部分地弛豫因氢化物析出而产生的 α 锆基体的晶格畸变。

一般认为，应力取向效应与织构、晶粒度及冷加工时的残余应力有关。

如果径向基极织构越强，那么在切向应力作用下，应力取向的敏感度越小；切向基极织构的锆合金管的氢化物应力取向效应最显著。从这个意义上说，也应尽量避免采用切向基极织构的锆管。

晶粒度越小，应力取向效应越明显。这是因为晶粒越细，有氢化物析出的晶粒的百分数越小，氢化物析出时的选择余地就越大。一般晶粒度小于 20 ~ 30 μm 或 9 ~ 10 级美国材料试验学会（ASTM）晶粒度标准时，应力取向效应就显著。大于 40 μm（ASTM：6 ~ 7 级）就不存在应力取向效应。

冷加工加剧应力取向效应。使氢化物再取向的临界切应力值约在（7.03 ~ 10.55）$\times 10^3$ MPa 左右。

在反应堆运行温度下，燃料芯块可能和包壳贴合，这会使包壳承受较大的切应力。但当温度降低时，由于芯块的热膨胀系数比包壳管的大得多，所以拉应力大部分可被松弛掉，甚至不再贴合。然而在功率调整，温度有波动的情况下，切向拉应力是存在的，这时必须考虑应力取向效应。

控制应力取向效应，从材料上是控制锆合金管的织构和晶粒度；从设计上则是要使元件棒的内压始终低于一回路的外压。

（5）氢化物取向对材料性能的影响

氢化物取向对材料的性能，主要是力学性能有明显的影响。图 11.2-52 是在内压试验时，Zr－1%Nb 合金管的延性随氢化物取向因子 f_n 的变化，当 f_n 大于 0.3 时，管子的塑性显著下降，Zr－1%Nb 合金管在进行内压试验时，管子的周向伸长率减少 1/3 到 1/2。所以在用于燃料包壳管的多数生产技术条件下，规定 f_{48} 在 0.1 ~ 0.3 之内。

（6）氢化物取向因子的测定方法

在生产用于核燃料元件的包壳管的技术条件中，氢化物取向因子已作为一项检测要求，被列入 ASTM 标准中。

测定氢化物取向因子即测定径向氢化物取向比率。通常是对管材试样进行渗氢、均匀化处理、用显微照相选取试样

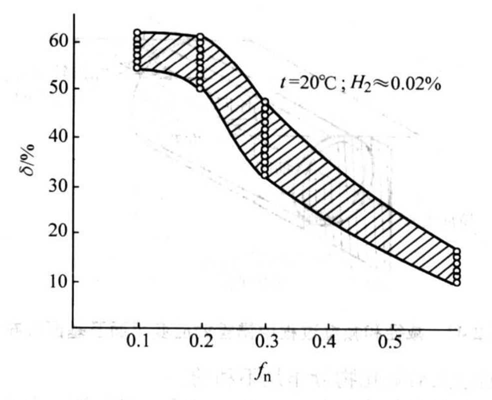


图 11.2-52　在内压试验时，Zr－1%Nb 合金管延性随氢化物取向因子 f_n 的变化

沿管壁横断面三层（外壁层、中间层、内壁层），测定具有代表性的显微结构中径向氢化物片（条）数和总的氢化物片（条）数。测量时采用网格法，也可用编程法。根据 ASTM B811－1990 规定，径向氢化物片是取向在管子径向 40° 以内，放大倍数为 100×，长度为 1.5 mm 长的氢化物片。由下式可计算出径向氢化物取向比率，即氢化物取向因子：

$$f_n = \frac{Q_{径}}{Q_{总}}$$

式中，$Q_{径}$ 为径向氢化物片（条）数；$Q_{总}$ 为取向为径向（$Q_{径}$）和周向（或切向）$Q_{周}$ 的总数。

实践生产中检验采用计算 f_n 和用金相照片把实测的试样的金相照片与需方认可的标准显微照片作对比。

（7）吸氢和延迟氢化开裂（DHC）

在反应堆运行期间，Zr－2.5Nb 合金也存在吸氢和延迟氢化开裂问题。吸氢过程是重水流过压力管内部，在内表面发生反应形成氧化锆薄膜，释放出的氘为管壁所吸收。在 30 年中氧化膜不会超过 100 μm；但吸氘量一旦超过它的极限固溶度（如冷却剂进口温度 265℃时为 35×10^{-6}，冷却剂出口温度 310℃时为 75×10^{-6}）时，过多的氘（或氢）以 ZrD_2 片析出。当在冷却过程中存在拉伸应力时，若析出的氢化物垂直于应力方向，且因氢化物体积大于被置换的金属，则可能造成延迟氢化开裂（图 11.2-53）。经验表明，压力管产生延迟氢化开裂的条件为：①氢浓度必须超过极限固溶度；②在光滑表面的应力必须超过 520 MPa；③应力强度因子必须超过 4.5 $MPa \cdot m^{1/2}$（典型值为 ~8 $MPa \cdot m^{1/2}$）。图 11.2-54 为 Zr－2.5Nb 由于局部应力引起氢化物在裂纹尖端形成。

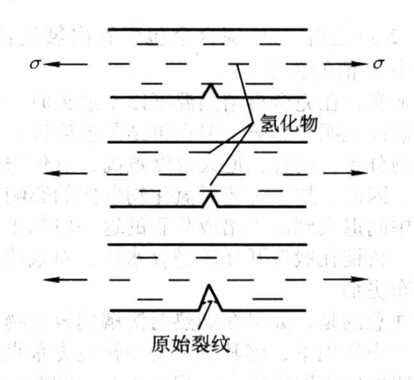


图 11.2-53　Zr－2.5Nb 延迟氢化开裂示意图

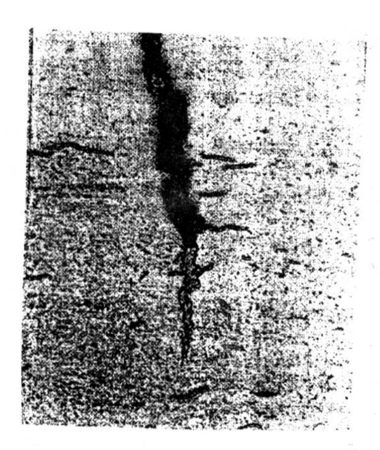


图 11.2-54 Zr – 2.5Nb 由于局部应力引起氢化物在裂纹尖端形成

8 锆及锆合金的辐照性能

在反应堆中使用的锆合金，工作期间会受到强烈的辐照，其中包括中子、β 射线、r 射线以及裂变碎片的辐照，由此带来材料性能的必然变化。辐照效应研究随着核反应堆的发展越发受到重视。早期，锆合金包壳的织构、氢化和侵蚀性穿孔造成大量放射性泄漏，影响了核电站的进程。20 世纪 70 年代初期，二氧化铀燃料的辐照密实引起燃料棒坍塌、弯曲和破损，不得不中止核电站的运行。直到目前，由芯块与包壳相互作用导致的燃料棒破损问题因影响着核电站的经济性和安全性仍在深入研究。

在反应堆中最大的辐照是中子辐照。当温度约在 300℃，在中子的辐射作用下，不仅使锆合金的蠕变加速，而且还产生辐照生长。它是指在快中子通量照射下，原子离开原点阵位置，产生间隙原子和相应空穴，并引起大多数原子的重新排列，材料发生尺寸变化，即所谓“生长”现象。辐照缺陷的浓度和相应的微观结构演化通常可分为开始的瞬态过程和以后的准稳态过程。起初，原始的辐照缺陷浓度增加，而后趋向稳定。在瞬态过程终了时，缺陷的产生量与缺陷的复合或消失量达到平衡，此时空位和间隙原子形成各自的平衡浓度，由于间隙原子迁移率远高于空位，且缺陷尾闾（如位错、晶界、空洞和气泡等）俘获间隙原子的效率远高于俘获空位的效率，所以导致空位浓度远高于间隙原子。相应地就要有更多的空位流进空洞或气泡，使空洞或气泡生长，从而引起材料的肿胀。

辐照生长是各向异性的，随着中子通量密度、温度和冷变形量而变化。锆是六方密排结构，c/a 比为 1.593，有很强的各向异性，如沿 c 轴方向的扩散系数是垂直方向的 3 倍，因而存在辐照生长和织构效应。对锆单晶，辐照生长由沿 a 轴方向的伸长和相应的 c 轴方向的收缩所构成。多晶锆材由于加工形成的织构也同样产生一定的辐照生长。因此锆的辐照生长也与工艺参数有关。对冷加工样品，空位择优迁移到 < $c+a$ > 位错网络上，而间隙原子择优迁移到 < a > 型位错造成线性辐照生长；退火材料的加速生长则是由于空位到达新形成的 < c > 型位错圈和间隙原子到达 < a > 型位错圈所致。

辐照蠕变分两种：一种是辐照引起热蠕变速率增加，称辐照加速蠕变；另一种是没有热蠕变条件下的蠕变，称辐照蠕变。锆合金的辐照蠕变速率 $\dot{\varepsilon}$ 与注量和应力的关系为：

$$\dot{\varepsilon} = A\ (\Phi t)^m \sigma^n e^{-Q/RT}$$

式中，m 值介于 0.6 ~ 1 之间；n 接近 1；Q 是激活能，约在 5 ~ 15 kJ·mol^{-1} 范围。辐照蠕变是位错的攀移和滑移结合的机制。当位错的柏氏矢量平行于单轴应力时，择优吸收间隙原子导致位错的攀移，然后位错滑移导致蠕变。

辐照剂量常用单位是每立方厘米中的辐照粒子数，或用单位面积上的积分通量表示，即粒子数/cm²。中子辐照常用 nvt 表示，它与中子/cm² 是等同的。

锆合金的辐照损伤强烈影响着材料的性能。由于辐照造成间隙原子和空穴，使电阻增加，弹性模量、热导、热膨胀、密度、比热等物理性能也发生变化。其中热导和热膨胀对这类点阵缺陷是十分敏感的。抗拉强度、屈服强度也随辐照增加，并伴有延伸率降低。Zr – 4 合金的屈服强度和总伸长率以及辐照后的变化与试验温度的关系示于图 11.2-55 和图 11.2-56。

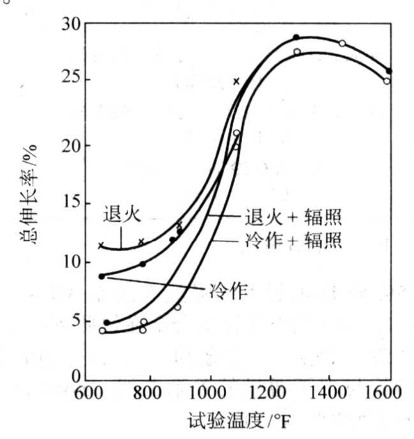


图 11.2-55 辐照和未辐照的 Zr – 4 合金总伸长率与试验温度的变化

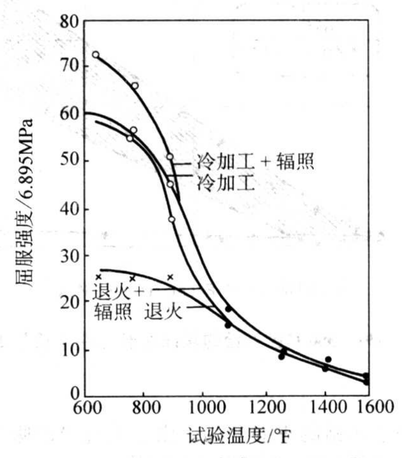


图 11.2-56 辐照和未辐照的 Zr – 4 合金屈服强度随试验温度的变化

中子辐照使 Zr – 2.5Nb 的硬度增加，并存在使硬度增加的饱和辐照值。一些实验室测定这一饱和中子辐照值为 3.5×10^{19} 中子/cm²，达到这个值时，Zr – 2.5Nb 合金的硬度增加 15%。在任何温度下，辐照使合金的冲击韧性降低。含氢 0.012 5% 的 Zr – 2.5Nb 受 1.9×10^{19} 中子/cm² 的辐照后，其延 – 脆转变温度提高 25℃，热处理的 Zr – 2.5Nb 在 250℃ 受 1×10^{20} 中子/cm²（$En > 1$ MeV）的辐照后，延 – 脆转变温度上升 50℃。

辐照还造成腐蚀加速。由于中子辐照，会使冷却剂分解出氢和氧，即辐照不仅使包壳材料及其表面氧化膜晶体结构发生变化，如产生间隙原子和空穴，而且也使冷却剂即腐蚀介质发生了很大变化，这就使辐照条件下的腐蚀大大加速。辐照既使腐蚀加速，吸氢速度又往往与腐蚀速度一致，实验证明，辐照也使吸氢加快。几种锆合金在辐照下的吸氢次序是：

$$Zr-2.5\%Nb < Zr-4 < Zr-2$$

表 11.2-88　锆合金在辐照下的吸氢①

合金	冶金状态	吸氢增重/mg·dm⁻²				吸氢量/%			
		远离通量	近离通量	10^{20}中子/cm^2	1.7×10^{21}中子/cm^2	远离通量	近离通量	10^{20}中子/cm^2	1.7×10^{21}中子/cm^2
Zr－2	退火（预膜）	1.6	0.7	1.9	5.4	115	50	148	19
	退火（酸洗）	—	0.5	0.7	5.0	—	27	26	25
	80%冷加工（酸洗）	—	—	—	6.1	—	—	—	43
Zr－4	退火（酸洗）	0	0.1	0.2	1.1	—	7	8	13
	退火（预膜）	0.5	0.4	—	1.9	22	80	—	17
Zr－2.5Nb	淬火，20%冷加工，时效（酸洗）	—	0.1	—	0.2	—	3	—	3
	同上（预膜）	—	0.1	0	0.6	0	3	0	14
	淬火，30%冷加工，时效（酸洗）	—	—	—	0.3	—	—	—	5
	同上（预膜）	—	0	—	0.2	—	0	—	5
	退火，20%冷加工（酸洗）	—	—	—	0.3	—	—	—	3
	同上（预膜）	—	0	—	0.3	—	0	—	5

①　pH＝10，NH_4OH碱化。

Zr－2.5%Nb在辐照下的吸氢大约是3%～14%的理论腐蚀氢。表11.2-88列出几种锆合金在辐照下的吸氢。

图11.2-57给出锆－4合金和E635合金包壳管在330～350℃辐照增长与中子通量的关系曲线，E635合金比Zr－4合金有更好的抗辐照增长能力。

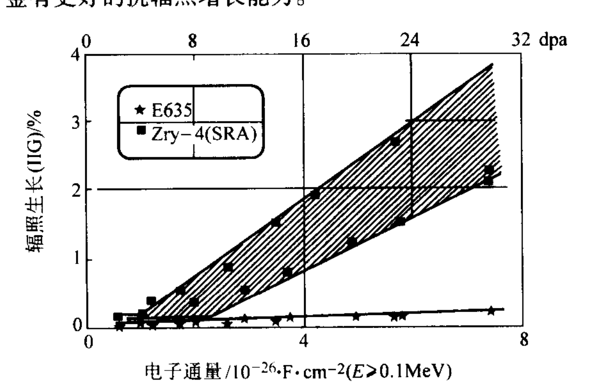


图 11.2-57　330～350℃包壳管的辐照生长与中子通量的关系曲线

9　锆粉

锆粉是金属锆的重要产品。由于其优异的吸气性能，在电气、烟火和弹药工业中被广泛应用。

锆粉的制备方法有氢化法、金属热还原法和电解法。在生产中常根据对产品的要求来确定制备方法。

氢化法是常用的制备锆粉的方法之一。锆从300℃开始与氢反应，随着温度的升高，反应加快，生成的氢化锆（ZrH_2）为脆性物质，可破碎和研磨成细粉，在真空下加热至700℃以上，放出氢得到锆粉，氢化法制取锆粉的流程如图11.2-58所示。

二氧化锆钙或氢化钙还原法，也是工业上常用的方法，还原反应如下：

$$ZrO_2 + 2Ca \longrightarrow Zr + 2CaO$$

$$ZrO_2 + CaH_2 \longrightarrow ZrH_2 + 2CaO + 1/2\ (2-x)\ H_2\uparrow$$

酸浸和脱氢反应：

$$CaO + CaCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2CaCl_2 + H_2O$$

$$Ca + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2\uparrow$$

$$ZrH_2 \xrightarrow{\Delta} Zr + H_2\uparrow$$

氢化钙和钙还原法制取锆粉工艺流程示于图11.2-59和图11.2-60。

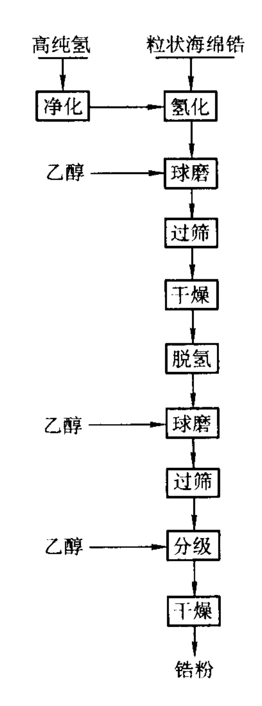


图 11.2-58　氢化法制取锆粉工艺流程示意图

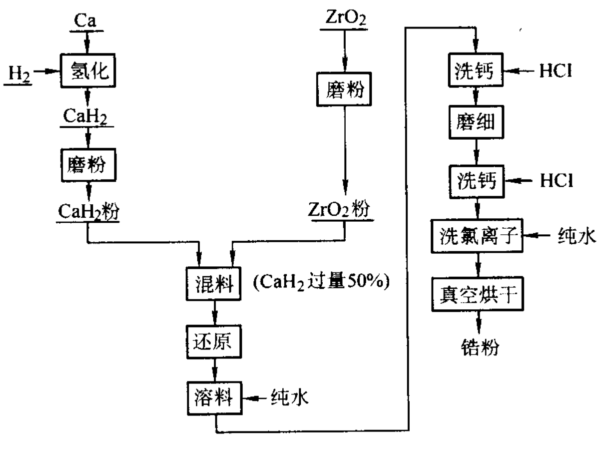


图 11.2-59　氢化钙还原法生产锆粉流程

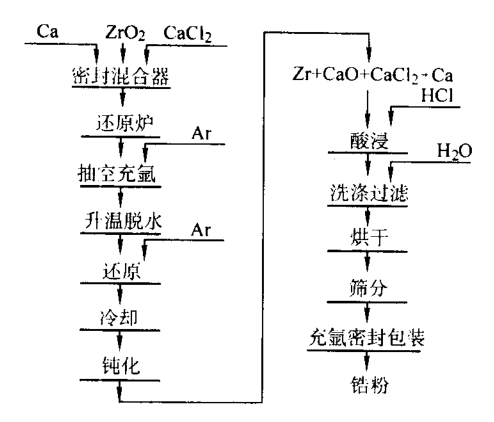


图 11.2-60　钙还原二氧化锆生产金属锆粉流程

电真空用锆粉呈深灰色，用氢化钙还原二氧化锆而制得，供电真空器件作涂复材料等用，牌号及化学成分见表 11.2-89。

燃爆剂用锆粉主要用于制做引信和火工品药剂材料；热电池用锆粉主要用于制做导弹热电池的发射材料，这两类锆粉已列入国军标（GJB/T 3425—1998）。表 11.2-90 列出这两类锆粉的牌号和化学成分，表 11.2-91 是对两类锆粉的粒度和闪燃点的要求。

吸气用锆铝合金粉呈灰色，并随颗粒的细化而加深，主要用于生产吸气用锆铝复合带材、释汞吸气用复合带材及其他吸气元件，也用于惰性气体纯化、碱金属释放器的还原剂等。锆铝合金粉末的制备工艺流程如图 11.2-61 所示。吸气用锆铝合金粉的牌号及化学成分见表 11.2-92。

表 11.2-89　电真空用锆粉化学成分

牌号	化学成分/% ≤											标准号
	总 Zr① ≥	活 Zr ≥	Al	Ca	Cl	Fe	H②	Mg	S	Si	P	
FZrD－1	97	94	0.05	0.3	0.008	0.1	1.0	0.05	0.05	0.1	0.005	YB/T 1715
FZrD－2	97	90	0.05	0.4	0.008	0.1	1.0	0.05	0.05	0.1	0.005	

① 总锆含量由生产工艺控制，不作考核依据；
② 氢含量尽可能控制在 0.5%～1.0%。

表 11.2-90　燃爆剂用锆粉和热电池用锆粉的牌号及化学成分　%

		总锆含量 ≥	活性锆含量	杂质含量≤						
				Fe	Ca	Mg	Al	S	Cl	F
燃爆剂用锆粉	FZBr－11 FZrB－12 FZrB－13	92.0	70～80	0.20	0.05	0.05	0.04	0.03	0.003	0.008
	FBZr－21 FZrB－22 FZrB－23	95.0	≥90	0.20	0.05	0.05	0.04	0.03	0.003	0.008
热电池用锆粉	FZrR－1	96.0	≥90	0.20	0.05	0.05	0.04	0.03	0.003	0.008
	FZrR－2	96.0	≥92	0.20	0.05	0.05	0.04	0.03	0.003	0.008

注：氯和氟均系可溶性含量。

表 11.2-91　燃爆剂用锆粉和热电池用锆粉的粒度和闪燃点的规定

牌号	过标准筛孔径 /μm	粒度				平均粒度 /μm	闪燃点 /℃
		<6 μm	<10 μm	10～20 μm	>20 μm		
FZrB－11	63	—	17～27	28～43	35～50	18±3	280～370
FZrB－12	63	—	35～45	25～40	15～30	13±3	270～350
FZrB－13	63	—	50～70	28～43	<10	9±2	260～330
FZrB－21	63	—	17～27	28～43	35～50	18±3	270～340
FZrB－22	63	—	35～45	25～40	15～30	13±2	250～330
FZrB－23	63	—	50～70	28～43	<10	9±2	220～320
FZrR－1	45	≥80	—	—	—	6±2	200～280
FZrR－2	45	≥90	—	—	—	6±2	200～280

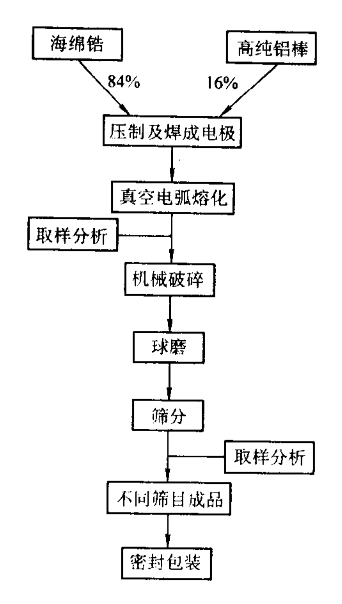


图 11.2-61　锆铝合金粉末制备工艺流程

表 11.2-92　吸气用锆铝合金粉牌号及化学成分

牌号	化学成分/% ≤								标准号
	Zr	Al	Fe	Si	Ca	Cl	P	S	
FZrAl－16	余量	15.0～16.5	0.20	0.20	0.20	0.005	0.01	0.01	GB/T 6452

注：根据产品粒度不同，分别为4个型号，XQF1为－8～＋20目（－2.5～＋0.95 mm），用于惰性气体纯化等；XQF2为－100～＋350目（－0.15～＋0.042 mm），用于压制吸气用带、环、片；XQF3为－200～＋300目（－0.076～0.045 mm），用于碱金属的还原剂等；XQF4为－400目（－0.034 mm），用于电子管、特种灯泡作吸气材料等。

编写：刘建章（西北有色金属研究院）

第3章　铪及铪合金

1　概述

铪（Hafnium）的元素符号 Hf，铪和锆同位于元素周期表中的第五周期，为银白色金属，粉末呈黑色。

铪和锆的化学性质和其他一些性能十分接近。

铪在温度升高时，也发生同素异晶转变，由低温时的密排六方结构（α相）转变为高温时的体心立方结构（β相）。铪的同素异晶转变温度为 1 760℃。铪的熔点为 2 222℃。

铪和锆的原子序数虽然相差很大，但离子半径几乎是相同的，在化合物中均呈正4价，在任何化合物中铪都能容易地取代锆，因此铪和锆总是共生在一起，且难以用一般化学方法分离。

铪和锆有着迥然不同的核性能，它们的热中子吸收截面相差很大，天然铪的热中子吸收截面达 $105\times10^{-28}m^2$，约为锆的五百多倍。正是因为这一突出的核性能，加之铪有良好的耐高温水腐蚀性能和力学性能，被用作水冷反应堆的控制材料，其缺点是价格昂贵。与其他控制材料相比，还有一个突出特征是，铪在长期辐照后，其热中子吸收截面没有明显下降。从核安全出发，铪作为核动力潜艇的控制材料几乎是不可取代的，所以铪是极其重要的战略物资。

和锆一样，铪在酸、碱等介质中，有良好的耐蚀性能，因而是重要的耐蚀材料。

铪的历史很短，它是 1922 年发现的，实际上工业制取在 1952 年。

铪在地壳中的含量不多，约为 4 g/t，无单独存在的矿物，铪和锆共生在各种锆矿物中，锆、铪的含量比一般为 50:1。铪通常是生产原子能级锆的副产品。铪的提取冶金方法见前面的图 11.2-1 和图 11.2-2。

2　铪的基本性能

2.1　铪的物理性质

铪的物理性质列于表 11.3-1。

表 11.3-1　铪的物理性质和弹性性能

名称	数值
原子序数	72
相对原子质量	178.49
原子半径/nm	0.144 2
离子半径/nm	0.075（Hf^{4+}）
密度（20℃）/$g\cdot cm^{-3}$	
含 0.72%（质量分数）Zr	13.09±0.01
海绵铪	13.19
熔点［含 0.008%（质量分数）Zr］/℃	2 222±30
沸点/℃	3 100
转变温度［外推到 0%（质量分数）Zr］/℃	1 760±35
晶格常数［含 0.78%（质量分数）Zr］/nm	
α－Hf　a_0	0.318 83
c_0	0.504 22
c/a	0.158 15
β－Hf，a_0	0.350
线胀系数（20～200℃）/$10^{-6}K^{-1}$	5.9
热导率（50℃）/$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$	0.223 4
比热容（20～100℃）/$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$	146.7
焓（$H_T-H_{298.6}$）/J	
400 K	2 640
600 K	7 961
熵/$J\cdot K^{-1}$	
298.15 K	45.71
400 K	53.34
600 K	52.75
熔化热/kJ	24.26
蒸发潜热/kJ	301.68
蒸气压/MPa	
2 140 K	10^{-10}
2 280 K	10^{-9}
电阻率［含 0.7%（质量分数）Zr］/$\mu\Omega\cdot cm$	
0℃	32.4
25℃	35.1
电阻温度系数［含 0.7%（质量分数）Zr］/$10^{-4}K^{-1}$	
（0～200℃）	44.3
超导转变温度［退火 Hf，含 0.9%（质量分数）Zr］/K	0.374±0.01
电子发射/$mA\cdot cm^{-2}$	
1 900 K	4.80
2 000 K	26.20
2 100 K	123
2 200 K	485
电子逸出功/eV	3.5
热中子吸收截面/$10^{-28}m^2$	105±5
霍尔系数（室温）/$10^{-13}V\cdot cm\cdot A^{-1}\cdot T^{-1}$	－0.16
磁化率/$10^{-6}cm^3\cdot g^{-1}$	
4.2 K	0.46
77 K	0.40
298 K	0.42
1 670 K	0.57
弹性模量 E/GPa	
室温	140
260℃	118
371℃	96.8
泊松比（退火态）	0.328

铪与铂的热电动势如图 11.3-1；铪的热导如图 11.3-2。

2.2　铪的力学性能

2.2.1　拉伸性能

表 11.3-2 列出碘化法铪的拉伸性能，图 11.3-3 表示电弧熔炼碘化法铪的拉伸性能随温度的变化。表 11.3-3 是原子能铪管的拉伸性能。

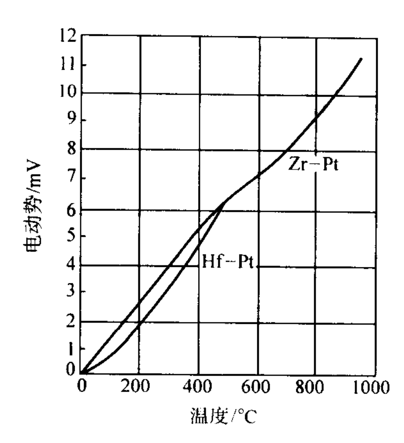


图 11.3-1　铪－铂的热电动势

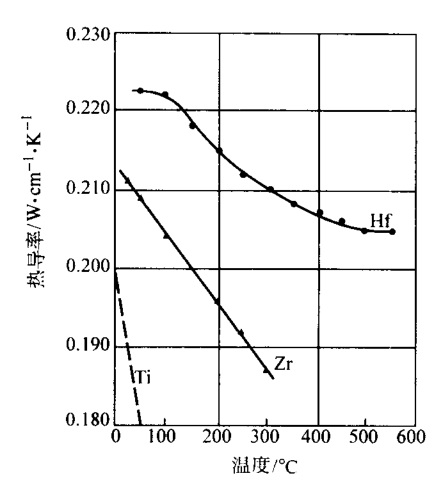


图 11.3-2　铪和锆、钛的热导率

表 11.3-2　碘化法铪的拉伸性能[①]

	温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
纵向（平均）	27	236	455	23	37
	149	202	374	29	44
	260	157	295	36	46
	371	110	237	43	57
横向（平均）	27	278	422	25	38
	371	127	201	50	63

① 试验材料在926℃退火0.26 h。

表 11.3-3　原子能级铪管的拉伸性能

温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
室温	>200	>400	>22
320	>150	>280	>35

注：铪管由海绵铪经2～3次电子轰击熔炼后，锻造、挤压和冷轧制得。

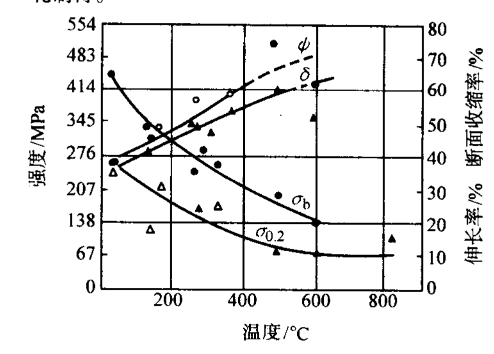


图 11.3-3　电弧熔炼碘化法铪的拉伸性能（750℃退火0.5 h）

2.2.2　冲击性能

表11.3-4列出退火的电弧熔炼晶条铪的冲击性能。

表 11.3-4　退火的电弧熔炼晶条铪的冲击性能

温度/℃	能量吸收/kg·m	备注
-73	0.22～0.39	整个断裂
-18	0.24～0.41	整个断裂
27	0.32～0.43	整个断裂
93	0.44～0.62	不完全断裂（90%截面断裂）
149	0.54～0.80	不完全断裂（80%～90%截面断裂）
260	0.98	不完全断裂（50%截面断裂）
316	0.97	不完全断裂（50%截面断裂）

注：1. 纵向试样（5.08 mm×5.08 mm×381 mm）V型切口垂直于轧制表面；
2. 热轧后在926℃退火0.25 h。

2.2.3　蠕变性能

表11.3-5列出碘化法铪在399℃的蠕变性能。

表 11.3-5　碘化法铪在399℃的蠕变性能

应力/MPa	塑性应变/%	蠕变速率/$10^{-2}h^{-1}$
154	9.2	3.0×10^{-6}
168	17.9	7.2×10^{-5}
175	18.4	3.6×10^{-4}
189	22.2	8.4×10^{-3}

2.2.4　疲劳性能

表11.3-6列出了铪的疲劳性能。

表 11.3-6　铪的疲劳性能（2×10^7 次）

试样类型	试验温度/℃	2×10^7 时疲劳强度/MPa	抗拉强度/MPa	强度降低系数 K_f	疲劳系数	切口敏感指数 g
（试验横切轧向）						
无切口	20	193	387	—	0.50	—
	371	123	190	—	0.65	—
V型切口	20	137	—	14.1	—	0.23
	371	88	—	14.0	—	0.23
（试验平行轧向）						
无切口	20	176	402	—	0.435	—
	371	120	218	—	0.550	—

续表 11.3-6

试样类型	试验温度 /℃	2×10^7 时疲劳强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	强度降低系数 K_f	疲劳系数	切口敏感指数 g
（试验平行轧向）						
V形切口	20	116	—	1.52	—	0.26
	371	88	—	1.36	—	0.19

2.3 铪的化学性质

铪同气体的反应与锆相似。在高温空气中有优良的耐腐蚀性能，与氧、氮的反应速率低于锆。在750℃，与空气反应的速率与锆相同，而在900℃时，则为锆的一半。因此金属铪可以在空气中进行900℃的热加工。

铪在几种介质中的腐蚀性能列于表11.3-7中。

表 11.3-7 铪在几种介中的腐蚀性能

腐蚀介质	腐蚀速率 /mm·a^{-1}	腐蚀介质	腐蚀速率 /mm·a^{-1}
H_2SO_4（96.2%）	溶解	HNO_3（10%）	89×10^{-4}
H_2SO_4（10%）	89×10^{-4}	HCl－HNO_3（1:1）35℃	3.3
HCl（37%）	330×10^{-4}	HCl－HNO_3（1:1）35℃	122×10^{-4}
HCl（10%）	89×10^{-4}	HCl－HNO_3（1:1）35℃	4.8
HNO_3（发烟）	112×10^{-4}	NaOH（50%）	46×10^{-3}
HNO_3（69.7%）	46×10^{-4}	NaCl（20%）	22×10^{-4}

3 铪加工材的腐蚀性能

3.1 晶条铪的腐蚀性能

铪在高温、高压水和蒸汽中的耐蚀性优于锆及其合金。耐蚀性与杂质和表面状态有关，但没有锆那样敏感。氮对铪的耐蚀性的影响远不及对锆那样明显，有人认为就铪的水腐蚀而言，氮的允许含量可达0.1%，这时腐蚀速率与Zr－2相同。

表11.3-8列出了晶条铪和Zr－2的腐蚀增重；表11.3-9列出了铪管的腐蚀性能；表11.3-10列出了氮对铪腐蚀性能的影响；氮含量对铪的腐蚀性能的影响示于图11.3-4和图11.3-5。

铪对500℃的钠的腐蚀抗力与不锈钢相近，腐蚀速率为0.1 g·mm^{-2}·(30 d)$^{-1}$。

表 11.3-8 晶条铪和 Zr－2 的腐蚀增重

mg·dm^{-2}

时间/d	316℃，10.7 MPa（水）		360℃，10.7 MPa（水）		400℃，10.3 MPa（蒸汽）	
	Hf	Zr－2	Hf	Zr－2	Hf	Zr－2
44	5	14	6～9.0	27	4～7	48
195	6	21	7～9.0	65	7	210
294	—	23	—	100	9	300

表 11.3-9 原子能级铪管的腐蚀性能

试样序号	腐蚀增重 /mg·dm^{-2}	表面状况	
		腐蚀后	腐蚀后
1	2.9	光亮	干涉色
2	3.3	光亮	干涉色
3	3.4	光亮	干涉色

注：336℃，140 MPa水中腐蚀21 d。

表 11.3-10 氮对铪腐蚀性能的影响

mg·dm^{-2}

氮含量 /10^{-6}	360℃，190 MPa（水）		400℃，105 MPa（蒸汽）			
	252 d	280 d	95 d	102 d	109 d	116 d
500	15	23	22	23	22	24
750	35	48	36	37	37	37
1 000	83	94	66	70	70	75
Zr－2(≤80)	83	100	87	91	90	110

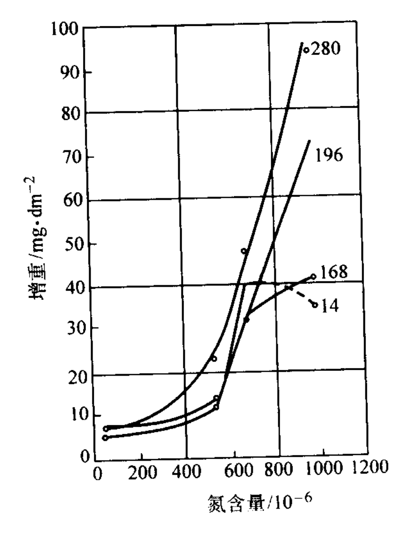


图 11.3-4 氮含量对铪在水中的腐蚀增重的影响

注：腐蚀条件为360℃，19.0 MPa水，图中数字表示暴露天数

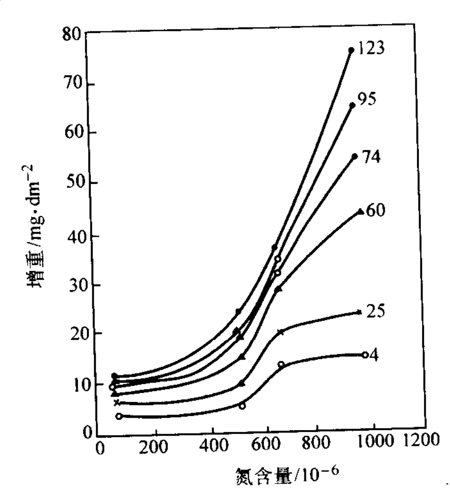


图 11.3-5 氮含量对铪在蒸汽中腐蚀增重的影响

注：腐蚀条件为400℃，10.3 MPa水，图中数字表示暴露天数

3.2 铪-锆合金的腐蚀性能

铪－锆系合金是一类同晶合金系，它们有极好的抗腐蚀

性能，可用于既要求抗腐蚀又对合金的中子吸收截面有特殊要求的场合，分别含2.9%，17.3%，42.2%，59.5%和81.4%的Zr的铪－锆合金，在30%、50%、70% HNO_3 加1%HCl或不含HCl的介质中，腐蚀速率小于0.025 4 mm/a。表11.3-11列出Hf－Zr合金在沸腾的20%HCl + 200 × 10^{-6} Fe^{3+} 介质中的腐蚀情况。表11.3-12列于Hf－Zr合金在饱和的含氯水中的腐蚀情况。

表11.3-11　Zr－Hf合金在沸腾20%HCl + 200 × 10^{-6} Fe^{3+} （$FeCl_3$）

合金Zr含量（质量分数）/%	平均腐蚀速率/mm·a⁻¹		点蚀排序①
	第1周期（2 d）	第2周期（4 d）	
2.9	0.188	0.058	2
17.3	0.178	0.053	5
47.4	0.224	0.053	4
59.5	0.094	0.036	1
81.4	0.130	0.058	3

① 1—最好；5—最差。

表11.3-12　Zr－Hf合金在沸腾的饱和含氯水中的腐蚀

合金Zr含量（质量分数）/%	平均腐蚀速率/mm·a⁻¹		点蚀排序①
	第1周期(2 d)	第2周期(4 d)	
2.9	0.015 2	0.005 08	3～4
17.3	0.002 54	0.005 08	3～4
47.4	0.002 54	0.002 54	2
59.5	0	0.002 54	1
81.4	0.002 54	0.002 54	5

① 1—最好；5—最差。

4　铪的辐照性能

铪经辐照后的拉伸性能列入表11.3-13，可见屈服强度有较大幅度提高，而抗拉强度增加则较小，同时塑性下降。

表11.3-13　辐照后铪的拉伸性能

试验温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
25	471	575	18.9	25.1
149	402	444	23.4	37.1
371	256	277	24.3	38.1

注：辐照前在700℃退火1 h，辐照温度245℃，快中子（E_n > 1 MeV）剂量2 × 10^{21}中子/cm²。

5　常用铪材的成分

5.1　二氧化铪

二氧化铪为粉末状，呈白色或浅黄色，牌号及化学成分见表11.3-14。

5.2　海绵铪

海绵铪呈浅灰色，牌号及化学成分见表11.3-15。

5.3　晶体铪

晶体铪棒（美国华昌公司作为商品供应的一般尺寸为（ϕ31～45 mm）×（609～914 mm），其成分列于表11.3-16。

5.4　原子能级铪管

表11.3-17列出原子能级铪管的化学成分。

5.5　热轧和冷加工铪棒材和线材的牌号、化学成分及力学性能

表11.3-18给出热轧和冷加工铪棒材和线材的牌号及化学成分，表11.3-19给出力学性能要求（ASTM B737）。

表11.3-14　二氧化铪牌号及化学成分

牌号①	化学成分（质量分数）/%≤								标准号	备注
	Hf ≥	HfO_2 HfO_2 + ZrO_2 ≥	Fe	Al	Si	Ti	P	Na		
HfO_2－01	88	97	0.6	0.05	0.1	1.0	0.5	0.5	YB/T 1714	水含量不大于1%
HfO_2－02	85	97	1.0	0.08	0.3	1.2	0.5	0.5		
HfO_2－03	80	97	1.5	0.1	0.1	1.5	0.5	0.5		

① 均为原子能级，供制取原子能级海绵铪用。

表11.3-15　海绵铪牌号及化学成分（质量分数）

材料名称	牌号	化学成分/%（质量）≤								
		Zr	Al	B	Cd	Co	Cu	Cr	Cl	Fe
海绵铪	HHf－01①	3.0	0.015	0.000 5	0.000 1	0.001	0.005	0.015	0.030	0.050
材料名称	牌号	化学成分/%≤								
		Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Si	Ti	V
海绵铪	HHf－01①	0.080	0.003	0.001	0.005	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001

材料名称	牌号	化学成分/%≤								标准号
		W	U	P	Na	O	C	N	H	
海绵铪	HHf－01①	0.001	0.000 5	0.002	0.002	0.120	0.010	0.015	0.005	YB772－70

① 原子能级，供生产核反应堆铪加工材用，铪含量不小于96.0%。

表 11.3-16 晶体铪棒的化学成分（质量分数）

元素	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni
含量/%	0.007 0	0.003 0	0.002	0.002 5	0.025 0	0.000 5	0.005 0
元素	N	O	Si	Ti	W	U	Zr
含量/%	0.001 0	0.010	0.005 0	0.005 0	0.001 0	0.000 5	<4.5

表 11.3-17 原子能级铪管成分（质量分数） %

元素	Al	B	Cd	C	Cr	Co	Cu	H	Fe	Pb	Mg
含量	0.005 0	0.000 5	0.000 1	0.005	0.002	0.001 2	0.005	0.003	0.01	0.002	0.002
元素	Mn	Mo	Ni	N	O	Si	Sn	Ti	W	Zr	
含量	0.001 2	0.002 0	0.001 2	0.007	0.07	0.001 2	0.001 2	0.001 2	0.01	0.3	

表 11.3-18 热轧和冷加工棒材和线材牌号及化学成分

牌号	化学成分（质量分数）/%≤										
	Hf	Zr	Al	C	Cr	Cu	H	Fe	Mo	Ni	Nb
R1	余量	①	0.010	0.015	0.010	0.010	0.002 5	0.005 0	0.002 0	0.005 0	0.010
R2	余量	①	0.020	0.015	0.020	0.015	0.003 5	0.005 0	0.005 0	0.010	0.020
R3	余量	①	0.050	0.025	0.050	—	0.005 0	0.075 0	—	—	—

牌号	化学成分（质量分数）/%≤									标准号
	O	Si	Ti	Ta	Sn	W	U	V	N	
R1	0.040	0.010	0.010	0.020	0.005 0	0.015 0	0.001 0	0.005 0	0.010	ASTMB37
R2	0.080	0.020	0.020	0.050	0.010	0.015 0	0.001 0	0.010	0.010	
R3	0.130	0.050	0.050	—	—	0.015 0	—	—	0.015 0	

① 应给出锆分析值，标准值由供需双方确定。

表 11.3-19 热轧和冷加工铪棒材和线材力学性能

牌号	状态	温度/℃	抗拉强度/MPa≥	屈服强度/MPa≥	伸长率/%≥	标准号
R1	退	室温	448	172	22	ASTM B737
		316	275	110	32	
R2	火	室温	517	241	20	
		316	310	138	30	

6 铪的成分分析

金属铪或氧化铪中铪的成分一般用氧化物粉末试样，以 HfLβ_2^l 为分析线，ZrK$_\alpha^l$ 为内标线，用荧光 X 射线光谱仪直接测定；铪中的杂质元素分析和锆中杂质分析方法基本相同，见第 2 章表 11.2-19。

7 铪及铪合金的应用

7.1 在核工业中的应用

铪在核反应堆中被用作控制材料，因为铪的热中子吸收截面大，为 $105\times10^{-28}m^2$。目前，几乎所有的船用水冷反应堆均用原子能级纯铪作控制棒。据最新报道，国外已研制成功一种新型铪弹，这种小型铪弹能深入地下，爆炸时形成的能量相当于投放到广岛原子弹爆炸当量的 1/7，可摧毁地下深处的敌方目标。另外，由于铪对硝酸有很好的耐腐蚀能力，因此，铪及其合金（如 Hf－Ta，Hf－Zr 合金）被用作乏燃料再生处理的化工装置结构材料。

7.2 在其他工业中的应用

由于铪的高熔点和高发射能力，可用铪（W－Hf 合金）制作白炽灯丝，X 射线管阴极高压气体放电管的电极，以及整流器元件。铪还大量被用作等离子切割电极。

铪常被作为合金添加剂。添加少量铪可提高难熔金属合金如钽－钨合金、铌铪、钼合金等耐热合金的强度和耐热性能，例如，钽基合金 T－111（Ta－8W－2Hf－0.03C）、T－222（Ta－9.6W－2.4Hf－0.12C）和 Astar 811C（Ti－8W－1Re－1Hf－0.25C），铌基合金 C－103（Nb－10Hf－1Ti）、C129Y（Nb－10W－10Hf－0.07Y）、WC－3015（Nb－30Hf－15W－1.5Zr）、钼基合金 MT－104（Mo－0.5Ti－0.08Hf－0.25C）等，是成熟的航空、航天材料。含铪 1～2%的镍基超合金是大量应用的航空、航天发动机材料。其提高材料性能主要是铪的固溶强化以及铪和碳、氧、氮等形成的第二相粒子的弥散强化作用。表 11.3-20 列出含铪合金在现代飞行器中的应用实例。少量的铪可改善镍铬合金（80%Ni 及 20%Cr）的电阻。在还原钨的氧化物时，加入 0.1%～3%的铪，可以控制晶粒长大速度。另外，铪还是常规武器结构材料的添加剂。

铪可作为照相机的快门，收录机的耳机，工具的刃口，还作为一种含铌的复合碳化物（60Nb:40Hf）用于切削工具的涂层，另外，铪还是永磁合金的微量添加剂。

铪合金的研究尚在发展之中，据介绍，铪可与硼、碳、钴、铬、铜、锗、氢、铁、镁、锰、钼、铌、氮、氧、铂族、硅、钽、锡、钛、钨、铀、钒等形成合金。例如，Hf－20～

表 11.3-20 含铪合金在现代飞行器中的应用实例

名称	性能和用途	材料
1) Nb - 10% Hf 合金	登月舱火箭喷嘴	金属铪
2) 铪粉末	做火箭推进器材料	金属铪
3) 铪基合金	含 20% ~ 27% Ta、2% Mo，已开发出 1 650℃以上仍能抗氧化的材料复合工艺，用于飞行器	金属铪
4) Ta - 10% W、Ta - 8% W、Ta - 10% Hf、Ta - 9.6% W - 2.4% Hf 合金	合金用于蜂窝结构和格架结构	金属铪
5) T111 T222 Astar 合金	Ta - W8 - Hf2 - C0.003 Ta - W8 - Hf2 - C0.012 811C Ta - W8 - Re1 - Hf1 - C0.025 用作宇宙飞船返回大气层时的热防护层材料；具有高蠕变强度	金属铪
6) Nb - Hf 合金	B - 88 Nb - W28 - Hf2 - C0.067，可用于火箭和燃气透平 C - 103 Nb - Hf10 - Ti1 - Zr1 C129y Nb - W10 - Hf10 - Y0.07 SU16 Nb - W11 - Mo3 - Hf2 - Co0.8 VAN - 80 Nb - W28 - Hf2 - C0.013 WC - 3015 Nb - Hf28 - W15 - Ta4 - Zr2 - C0.1	金属铪
7) Ta - Hf 合金	Ta88% - Hf2% ~ 4% - W7% ~ 9% 在 1 093℃以上具有高强度和抗氧化能力，易加工成形。钽 88%、铪 4%、钨 8% 合金在室温下的极限抗拉强度为 1 030 MPa，屈服强度为 980 MPa，伸长率为 15%；在 1 482℃时各项相应值为：224 MPa、210 MPa 和 67%。另一合金钽 80%、铪 10%、钨 10% 在室温下的抗拉强度极限为 860 MPa，屈服强度 840 MPa，伸长率为 4%；在 1 482℃时各项相应值为：245 MPa、210 MPa 和 2%	金属铪
8) MT - 104 钼合金	含 Ti0.5%、Hf0.08%、C0.25% 可用作火箭喷嘴，方向盘操纵装置，返航器机翼前元件，亦可用作高温炉部件，电气及金属加工的抗磨部件，制造直径为 152.4 mm，长度为 304.8 mm，最大质量为 54.5 kg 的气缸、空心气缸	金属铪

27Ta - 2Mo 合金，具有很好的高温抗氧化性能，已研究出在 1 650℃以上仍具有抗氧化性的材料复合工艺，用于飞行器。

编写：刘建章（西北有色金属研究院）

参考文献

1 A. J. Stonehouse and J. M. Marder. Beryllium ASM Handbook: vol. 2, ASM International. The Materials Information Society, 1995
2 G. Petzow and F. Aldinger. Beryllium and Beryllium Compounds Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Berlin. 2003
3 The Economics of Beryllium. 6th edition. Roskill Information Services. London, 2001
4 IAEA－TECDOC－996, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. IAEA. VIENNA, 1998
5 B. R. T弗罗斯特主编. 材料科学与技术丛书: 第 10B 卷, 核材料 (第Ⅱ部分). 北京: 科学出版社, 1998
6 稀有金属手册编辑委员会编著. 稀有金属手册: 下册. 北京: 冶金工业出版社, 1995
7 李震夏等. 世界有色金属材料成分与性能手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992
8 师昌绪, 李恒德, 周廉主编. 材料科学与工程手册. 北京: 化学工业出版社, 2004
9 中国有色金属产品品种质量调查与研究编委会. 中国有色金属产品品种质量调查与研究. 北京: 科学出版社, 1995
10 严量力, 魏寿庸主编. 有色金属进展: 有色金属材料加工 (6). 长沙: 中南工业大学出版社, 1995
11 熊炳昆, 杨新民等. 锆铪及其化合物应用. 北京: 冶金工业出版社, 2002
12 熊炳昆, 汪旺光等. 锆铪冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2002
13 雷永泉主编. 新能源材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
14 杨文斗. 反应堆材料学. 北京: 原子能出版社, 2000
15 丁长安等. 锆在化工中的应用与展望。见: 难熔金属科学与工程, 第七届全国难熔金属学术交流会文集. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991
16 刘建章等, 退火温度对 Zr－1Nb 合金高温蒸汽腐蚀性能的影响. 见: 稀有金属材料与工程, 1993; 22 (3), 43～47
17 杨芳林等, 锆合金管材氢化物生长方式的研究. 见: 稀有金属材料与工程, 1999; 28 (4), 214－217
18 Zuzeu E., Abriata J. P. SanMatin A., Manchester F. D.. Bull, Alloy Phase Diagrams, 1990, 11 (4): 385～395
19 Kapetanakos P.. Study of the Ductivity of the Zirconium Hydrides in β－trented Zircaloy－4: [学位论文]. ECOLE CENTRALE PARIS, 1993
20 Bai J. B., Proul C., Fancios D. Effect of hydrides on the mechanical properties of Zircaloy－4. International Conference, Kyoto, Japan, 1991
21 Solonin, M. I., Bibilashvili, Yu. K., Nihulina, A. V. et al. Zirconium－Niobium alloys for fuel rods and assemblies of VVER and RBMK type power reactors and plants. Rare Metal Materials and Engineering. 2001, 30 (suppl. 1): 15～18
22 Strasser A., Boyle D. O., Yang R.. Reliability－the first priority in fuel performance, Proc. of ANS Int. Topical Mtg. on Light Water Reactor Fuel Performance, West Palm Beach. 1994, 4: 3～11
23 GARZAROLLI F., BROY Y., BUSCH R. A.. Comparison of the long time corrosion behaviour of certain zirconium alloys in PWR and laboratory tests. Zirconium in the Nuclear Industry: 11th Int. Symp., Garmisch－Partenkirchen, Sept. 1995, 11～14, ASTM－STP－1295, (BRADLEY, E. R., SABOL, G. P., Eds.), American Society for Testing and Materials, (1996): 850～863
24 FUCHS H. P., GARZAROLLI F., WEIDINGER H. G., BODMER R. P., MEIER G. BESCH O－A., LISDAT R. Cladding and structural material development for the advanced Siemens PWR fuel performance. Fuel for the 90's Proc. Int. Topical meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, American Nuclear Society/European Nuclear Society, (1991): 682～690
25 VAN SWAM L. F., GARZAROLLI F., STEINBERG E.. Advanced PWR cladding. Proc. of ANS Int. Topical Mtg. on Light Water Reactor Fuel Performance, West Palm Beach, American Nuclear Society, La Grange Park, ILL. (1994): 303～308
26 RUDLING. P., LIMBACK M., JOURDAIN P.. Zircaloy－2 and Zircaloy－4 corrosion and hydriding in PWRs. SFEN/ENS Conference on Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurised Water Reactors, Fontevraud III, Societe Francaise pour 1' Energie Nucleaire, (1994): 666～675
27 Gausey A. R., Christodoulou N., Davies W. G. et al.. Relationship between pressure tube processing, Impurity/alloying element concentrations and performance in CANDU Reactors. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30 (Suppl. 1): 24～34
28 VAN SWAM L., SHANN S. H.. The corrosion of Zircaloy－4 fuel cladding in pressurized water reactors, Zirconium in the Nuclear Industry: 9th Int. Symp., ASTM－STP－1132, (EUCKEN, C. M., GARDE, A. M., Eds.), American Society for Testing and Materials, W. Conshohocken, PA, (1992): 758～781
29 TELEDYNE WAH CHANG ALBNY. HAFNIVM. PRINTED IN U. S. A, 1991

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第5卷 有色金属材料工程（下）

第12篇

贵金属及其合金材料

主 编 孙加林 张康侯 宁远涛 张永俐

编 写 孙加林 张康侯 宁远涛 张永俐
陈伏生 张爱敏 胡昌义 刘伟平

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 概 述

贵金属包括金（Au）、银（Ag）、铂（Pt）、钯（Pd）、铱（Ir）、铑（Rh）、锇（Os）、钌（Ru）八种元素，它们分别列于元素周期表中第五、第六周期的ⅧA和ⅠB族，其中铂、钯、铱、铑、锇、钌六种元素又称为铂族元素。本章首先从贵金属的历史、矿产资源、提取回收、材料应用和制造、及其在现代人类社会中的作用等方面，综合、简明地介绍贵金属及其合金的总体情况。其余各章再分别按照合金体系和应用领域，详细介绍它们的性能特点、适用范围和相关技术。

1 贵金属的历史

1.1 金、银的历史

在贵金属中，人类对金、银的认识可追溯至6 000多年以前，我国商代以前就有了黄金的淘洗和加工方法，近年在商代遗留下的殷墟中出土了厚度为0.01 mm的金箔；周代发明了“鎏金”和“金银错”技术，并有了金、银币。春秋战国时代已能用金、银的箔片或细丝在铜器上镶成文字和图像。从汉代刘胜墓中出土的金缕玉衣，其金丝直径仅为0.14 mm。1986年在我国四川省三星堆出土了青铜器时代的金面罩头像，该头像与之前于埃及出土的法老图坦卡蒙（公元前1361～1352年在位）的金面罩头像一起轰动了世界 。这两个头像有不同的风格，前者造型奇特、狰狞威严，显示着一方神明容颜的金光溢彩和无上尊贵，后者以极强的写实手法惟妙惟肖地刻画出死者生前的容颜。它们都反映了数千年前人类对黄金的加工技术已达到很高的水平。

在人类历史上，黄金、白银最重要的用途是制造货币，在商品交换和贸易过程中，金和银一直是用以衡量商品价值和最终结算的手段。工业革命后，黄金、白银进一步成为国际贸易中的硬通货。此外，制造首饰、器皿和工艺品也一直是黄金、白银的重要用途。事实上，从人类进入奴隶制社会以来，黄金和白银就是财富的代名词和权势的象征。

19世纪以后，黄金、白银以其优良的导电、导热性和良好的抗腐蚀性，在新兴的电子、电器、电化学和化工等制造行业得到了广泛应用。但直至20世纪末和21世纪初，全世界各年度用于制作首饰的黄金仍占制造业总需求量的80%以上，用于制作首饰、器皿的白银仍占制造业总需求的30%左右。亚洲和中东是黄金、白银首饰消费量最大的地区。

1.2 铂族金属的历史

铂族金属的发现较金、银为晚。近年，在公元前7世纪的一件古埃及文物上，发现在金银制作的图案中镶嵌有一小条天然铂。这是有考据的人类最早发现铂并制成器物的实例。在哥伦布发现美洲大陆之前，土著印第安人就已经用天然的铂或铂与金、钯、铱、铑的天然合金制成精巧的耳、鼻、唇饰品。中国古代工匠在淘洗金砂中发现过一种硬度极高，难以熔化的银灰色颗粒，称之为“银毒”或“金刺”，今天看来估计是天然铂或锇化铱之类的矿物。同样，南美洲的古代淘金者也把金砂中混杂的这种银灰色金属颗粒视为无用的“小银”而丢弃，并称之为“Platina”。

1741年英国科学家C.Wood将这种“Platina”颗粒样品从南美洲带回英国，引起了英、法、德等欧洲国家科学家的极大兴趣，1778年分离出一种新金属，它与当时欧洲仅知道的七种金属（金、银、汞、铜、铁、锡、铅）不同，科学家们把这第八种金属命名为“铂”（Platinum）。

1802年英国化学家W.H.Wollastony在分离提取铂的过程中发现了总是与铂共存的另一种金属，并用当年新发现的小行星“Pallas”的名字将它命名为“钯”（Palladium）。

1803年法国工程师H.V.Collt-Descotils从王水溶粗铂的残渣中分离出了一种新金属，但未命名。此后，英国化学家S.Tennant进行了进一步地研究，发现新金属不仅一种，而是两种。一种金属因其化合物有多变的颜色，被命名为“铱”（Iridium），拉丁文之意为彩虹。另一种金属因其氧化物能挥发出特殊的气味，被命名为“锇”（Osmium），希腊文之意为气味。1804年S. Tennant在英国皇家学会宣布了他的发现。

1804年英国化学家W.H.Wollastony在铂矿中发现了又一种新金属，因其化合物的稀溶液具有美丽的红色，被命名为“铑”（Rhodium），希腊文之意为玫瑰。

铂族金属的第六个元素是1844年被俄罗斯化学家K.K.Klaus从乌拉尔的铂矿中分离出来的，为了纪念自己的祖国，他把这种新金属命名为“钌”（Ruthenium），拉丁文之意为俄罗斯。

在六种铂族金属元素被先后发现和被命名的同时，对其物理化学性质、分离提纯方法、加工应用技术的研究也有了较大的发展。在19世纪中期以前，铂族金属主要用于制造纪念章、饰品、钱币、酒器、坩埚等，相当数量的‘白金’饰品和器具进入宫廷及贵族社会。因其物理化学性质极其稳定，1874年用铂－铱合金制成了国际长度标准“米原器”和国际质量标准“千克原器”，一直沿用至今。

19世纪中叶以后，随着俄罗斯、加拿大、南非、美国等多处大型铂族金属矿床的发现和开采，一些大型铂族冶金企业开始逐渐建立和发展起来。同时，随着世界工业化进程的加快和科技的进步，贵金属以其优良的抗氧化、抗腐蚀性能和独特的催化性能在许多新兴产业和技术领域中得到日益广泛地应用，人类对贵金属的研究和开发进入了一个全新的历史阶段。

在1949年以前，中国没有任何关于铂族金属资源、提取、加工和应用的记载，对黄金及白银也仅只是用作货币和首饰，鸦片战争以后，帝国主义列强与腐朽的中国政府相继签订了一系列不平等条约，从中国掠走了巨额的黄金、白银。

1949年中华人民共和国成立后，随着现代工业的逐步建立，对贵金属的应用和研究日益发展。20世纪50年代西方国家对华禁运，我国建设所需的铂族金属原料、材料和元器件几乎全部由前苏联进口。50年代后期，中苏关系破裂，前苏联中断了对中国的铂族金属供应，使得中国必须自力更生建立自己独立的贵金属研究生产体系。1958年沈阳冶炼厂从多年金银生产积存的废渣中分离出了数千克铂和钯，这是我国生产的第一批铂族金属。60年代初，中国冶金学家谭庆麟教授等提出了建立我国专业贵金属科研机构的建议，1962年经中国科学院报中央批准，将中国科学院昆明冶金陶瓷研究所改建为昆明贵金属研究所。这是我国第一个在贵金属领域的综合性科研院所。该所成立后，立即开展了贵金属的矿产开发、二次资源综合利用、分离提纯回收、相关新合金材料及元器件的研究试制和批量生产等多方面的工作，及时保证了我国经济发展和国防建设的急需。1958年在中国甘肃省金川地区就发现了镍储量居世界第二的伴生铂族金属硫化镍铜共生矿。昆明贵金属研究所成立后，经该所和金

川有色金属公司等单位的全国贵金属冶金专家联合攻关，创立和发展了针对该矿特点的铂族金属提取冶金技术，在金川有色金属公司，建成了我国第一条矿产铂族金属冶金生产线，形成了最初的中国铂族金属冶金工业。

近半个世纪以来，中国的贵金属工业经过了从无到有、从小到大、从仿制到创新的历程。目前，我国自行生产和研制的贵金属新材料和元器件已达数千种，广泛应用于机械、电器、电子、汽车、化工、航天、航空、航海、信息、能源、环保等多个产业，许多产品都具有国际先进水平，在经济建设和国防建设中发挥了重要作用，基本满足了中国现代制造业的发展需求。

2 贵金属的矿产资源

2.1 贵金属矿产资源的基本特点

贵金属在地壳中的含量极少，其地壳含有率如表 12.1-1 所示。

表 12.1-1 贵金属元素的地壳含有率

贵金属元素	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os
地壳含有率/g·t⁻¹	0.05	0.1	0.05	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001

贵金属的地壳含有率远低于它们在“天外来客”——陨石中的含有率，也远低于镓、铟、锗、铊等“稀散元素”的地壳含有率。在地球化学中又把它们列为“痕量元素”或“超痕量元素”。按照地球化学对元素在自然界分布和运移规律的研究，贵金属元素具有亲硫、亲铁的地球化学性质，它们经常和镍、铁、铜的硫化物一起在岩浆演化过程中共同富集，形成镍、铁、铜、钴、铂、钯、锇、铱、钌、铑、金、银等多种金属在矿石中共存的共生资源。

贵金属矿物的种类很多，目前已发现了数百种，其形成过程可大致通俗地简述如下：贵金属元素和地球上其他天然元素一样，与太阳系各天体的形成和演化密切相关。地球自演化为太阳系的独立天体后，逐渐冷却形成了由地壳、上地幔、下地幔、外地核和内地核构成的壳层状结构。在这个过程的初期，随着地壳的逐渐冷却，由于贵金属的密度较大，化学性质稳定，不易和其他元素化合，在长期的重力分异作用下，贵金属逐渐向地球深处迁移集中，导致地壳中的贵金属平均含有率远低于地球内部。在之后的长期演变过程中，地壳与上地幔之间物质的相互混合分异和运移交换作用从未停止过。在古代大量的火山喷发、岩浆运动和地震等激烈的地壳变化中，地球深处的贵金属被带到地表，以高度分散状态的微粒形式存在于古老的火山岩中。此后，一方面由于地壳的不断运动，产生大量热液，它们被热液携带到适当的地质环境下沉淀富集，形成各种原生贵金属矿床。其中，有的露出地表遭受风化破坏，再经流水分选富集，就形成“砂矿”，例如“砂铂”、“砂金”等。另一方面，由于地震引起的巨大冲击波促使岩浆释放出大量挥发成分，使贵金属得到进一步的富集；同时，地震产生的强烈机械振动提高了贵金属盐类的溶解度，使贵金属在热溶液中的浓度加大，经沉淀形成呈多种化合物及络合物形式的贵金属矿床。

贵金属在地壳中的分布极不平衡。目前发现的大型贵金属矿产资源大都集中在南非、俄罗斯、美国和加拿大等少数国家，大型银矿产资源在墨西哥和秘鲁等国也有分布，小型低品位的贵金属伴生矿产资源在全球分布相对较广。

2.2 金的矿产资源

金在地壳中常以自然金（含金 70%～100%，余为银及少量铁、铜）的形态存在，其原生金矿床主要为与有色金属伴生的热液矿床和岩浆矿床等。这些矿床都与石英（石英脉）或硫化物有密切关系，其中的金大多呈自然金状态存在。自然金多呈弥散状、粉状、小粒状，少数为尺寸大于 2 mm的大颗粒。目前报道的最大自然金是 1872 年在澳大利亚发现的“板状霍尔特曼金块”，其质量达 285 kg。原生金矿石被风化侵蚀后形成砂金，经流水冲积富集成的砂金矿易采选，具有较大的工业价值。此外，在地壳中还存在多种类型的伴生金矿，其中最主要的是硫化铜伴生金矿，在其他铅、锌、镍、钼、钨、铋、铁等单金属或多金属共生硫化矿中通常都含有微量的金。

世界上最著名的金矿是南非的威特沃斯兰德金矿，自1887年开采以来，已累计生产黄金达4.5万吨以上，至今每年的产量仍保持400多吨的高水平，是目前全世界最大的金矿。此外，乌兹别克斯坦的穆龙陶金矿、加拿大的赫姆洛金矿、美国的霍姆斯塔克金矿及俄罗斯的东西北利亚砂金矿等都是世界上著名的储量巨大的金矿床。近年世界主要产金国的黄金矿产资源已探明储量统计如表 12.1-2 所示。

表 12.1-2 2000 年世界黄金矿储量

国家	南非	美国	澳大利亚	俄罗斯	印度尼西亚	加拿大	巴西	其他国家	合计
储量/t	19 000	5 600	4 000	3 000	1 800	1 400	800	13 000	48 600

人类开采和生产黄金已有数千年历史，据不完全统计，仅在20世纪全世界生产的黄金总量就超过了9.5万吨。2001年世界主要产金国的矿产金情况统计如表 12.1-3 所示。

表 12.1-3 2001 年世界黄金矿产量

排名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
国家	南非	美国	澳大利亚	印尼	中国	俄罗斯	加拿大	秘鲁	乌兹别克	加纳	其他国家	合计
产量/t	394	335	285	183	173	165	157	134	85	72	621	2 604

中国在 1996 年统计的金矿保有储量为 4287.78 t，其中原生金矿主要集中在胶东、秦岭、兴安岭和湘西地区，伴生金矿在全国大多数主要有色金属矿床中都有分布。中国最大的黄金矿业开发企业是中国黄金总公司，其 2001 年的产量为 35 t，约占全国产量的 20%。伴生金主要由各有色金属冶炼企业作为副产品生产，2000 年全国伴生金产量为 23.25 t。

2.3 银的矿产资源

地壳中的银矿产资源基本上是多金属共生资源，大体上可分为银矿和伴生矿。最常遇到的以银为主要工业金属的银矿有：自然银、辉银矿、淡红银矿、硫锑银矿、硫砷铜银矿、硫锑铜银矿和碲银矿等。伴生银矿中的主要工业金属为铅、锌、铜、镍、钼、金等，银仅为副产物。目前发现的银矿产资源以伴生矿为主。

人类在公元前就已能从矿产资源中提取银。据估算，至20世纪末，全世界累计生产矿产银达 110 万吨左右，其中在20世纪生产了约 73 万吨。1999 年度世界主要产银国的矿产银产量统计如表 12.1-4 所示。

表 12.1-4 1999 年世界矿产银产量

排名	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
国家	墨西哥	秘鲁	美国	澳大利亚	智利	俄罗斯	中国	加拿大	波兰	其他国家	共计
产量/t	2 467	2 217	1 952	1 720	1 380	1 378	1 330	1 231	1 092	2 445	17 212

中国的矿产银近年正稳步增长，2001年产量达1 572 t，已成为世界第五大产银国。

2.4 铂族金属的矿产资源

铂族元素矿产资源的种类多、成分范围大，至今没有完全一致的分类方法，20世纪80年代，中国科学院地球化学研究所等单位曾对铂族元素的矿物进行过系统研究，将当时国际上已发现的120多种含铂族元素的矿物分为七大类：自然金属及金属互化物、砷化物、锑化物、硫及硫砷化物、碲铋化物、锡化物、和含铂族元素的其他自然金属矿物。之后，还不断有新的矿物品种发现。目前国际上通常从地质成矿的角度把铂族元素的矿物分为岩浆型、热液型和表生型三类。

岩浆型矿床直接来源于上地幔岩浆分异出的贱金属硫化物相，这些硫化物相从硅酸盐母岩浆熔体中有效地富集了铂族元素。该类矿床的铂族金属储量在已发现的资源中占了绝大部分，它们是一类非常宝贵的多金属共生和伴生资源。目前全世界的矿产铂族金属主要由这类矿山生产，其中，最著名的有南非的布什维尔德矿和俄罗斯的斯诺克里克矿等。

热液型矿床是指在含铂族元素的低温热液在运移、沉淀、富集过程中，由于变质交代作用和吸附沉降作用形成的多金属共生矿床。其主岩体可以是铜矿床、铜-钼矿床、金铀矿床等多种形式。这类矿床很普遍，但多数矿床中铂族金属品位较低。代表性的有美国俄怀明州新兰布莱矿和南非的默西纳矿等。

表生型矿山是指由各类坡积、残积、和冲积等原因形成的砂铂矿。它们曾是20世纪20年代以前，世界铂族金属的惟一矿产资源。最著名的砂铂矿有俄罗斯的乌拉尔矿和哥伦比亚的乔科矿山。

已发现的世界主要铂族金属矿床都大致沿地球纬度线分布在较高纬度的环状地带。在南半球集中于非洲南部，在北半球集中于俄罗斯、美国、和加拿大等国北部。至2000年全世界探明的铂族金属储量约为63 000 t。

当前世界最大的铂族金属生产国是南非和俄罗斯，它们的产量约占世界产量的90%；其次的主要生产国有加拿大、美国和津巴布韦，它们三国的产量约占世界的7%；其余次要生产国有中国、哥伦比亚、日本和德国等。2000年度全世界矿产铂、钯、铑的统计情况如表12.1-5所示。

表12.1-5 2000年度世界矿产铂、钯、铑的产量

国家和地区	南非	俄罗斯	北美	其他国家	合计
铂的产量/t	126.0	35.4	9.2	3.4	174
钯的产量/t	63.0	167.2	21.4	3.1	254.7
铑的产量/t	14.0	9.0	0.6	0.1	23.7

中国属于铂族金属的次要矿产国，目前国内发现的铂族元素大型矿产资源不多，其中最大的矿床是甘肃省金川伴生铂族元素硫化铜镍矿，该矿床的镍储量丰富，仅次于加拿大萨德伯里的共生镍矿。在矿床中伴生有多种贵金属元素，铂钯合计在矿石中的平均品位为4.58 g/t。1965年初创时，年产铂钯8.6 kg，经过多年发展，随着镍生产规模的扩大，铂族金属产量逐年增加，至2001年达1 038 kg，首次突破1 t。国内其他大型有色金属冶炼厂每年也可以从各种有色金属的冶炼中回收共30～40 kg的铂族金属。合计全国每年铂族金属矿产总量仅1 t多，不到世界产量的0.3%。国内正在建设的铂族金属矿山有云南金宝山低品位铂钯矿，建成投产后预计年产铂族金属为300 kg左右。

3 贵金属的提取和回收

由于贵金属的矿产品种繁多，从矿石中提取贵金属的方法也多种多样，但一般都要有富集和精炼两大步骤。依据贵金属及其矿石种类的不同，富集过程可分别采用选矿法、火法、浸出法、电解法等多种技术。在从矿产资源富集出的贵金属精矿和回收处理二次资源所得的贵金属富集物中，除含有贱金属杂质外，通常有多种贵金属共存。因此，还需进一步处理，从各种粗金属、粗化合物或不纯的溶液中进一步分离其他的贵、贱金属杂质，才能得到符合各种不同纯度和要求的单一金属，此过程称之为精炼。贵金属的富集和精炼技术种类繁多，已有多部贵金属冶金专著出版，以下只能就金银和铂族金属最常用的富集和精炼技术做简要介绍。

3.1 从矿石中提取金银

3.1.1 矿产金银的富集和分离

1）选矿富集 金银矿石的选别主要有重力选矿法（简称为重选法）和浮选法两类。重力选矿法是利用金银矿粒的密度与矿石其他成分的差异，通过机械手段将其分离出来的方法。重力选矿法目前主要用于品位较低的砂金矿。典型的重力选矿法有跳汰、摇床、溜槽和螺旋选矿机等。

浮选法是根据矿物表面有不同物理化学性质进行湿式识别的一种方法，它被广泛用于处理各种脉金矿石和银矿石。该方法的基本步骤是，将矿石磨碎，加入水和捕收剂等混合成矿浆，分散在矿浆中的矿粒经过一定的表面处理后，在搅拌过程中能够选择性地被气泡吸附上浮，从而得到富集了金银的精矿。

2）氰化富集 氰化法也是目前从细粒金矿石中富集金的方法。该方法是用含氧的氰化物溶液直接浸出矿石或精矿中的金，再从浸出液中分离出金。其优点是对矿石的适应性强、金的提取率高。缺点是氰化物剧毒，污染环境。经过几十年的改进，又进一步发展了炭浆法、树脂矿浆法、堆浸法等新的氰化工艺，逐步完善了从氰化尾液中回收氰化钠及净化污水的技术，使该方法仍保持着旺盛的生命力，尤其是堆浸法已成为处理低品位金矿石的先进方法。

3）电解富集 电解不仅广泛应用于包括金银在内的重有色金属的精炼，也是富集矿石中伴生贵金属的重要方法。'电解'包括阳极中的有色金属在直流电场作用下氧化溶解入电解液，电解液净化，有色金属阳离子在阴极获得电子重新沉积还原为纯金属等过程。在实际中，阳极和阴极反应可分开应用。仅有阳极氧化溶解获得含金属的溶液时，称之为'电溶'；仅有电解液中的阳离子在阴极还原沉淀出纯金属，而阳极不发生氧化溶解时称之为'电积'。电解富集贵金属的基本原理是，由于贵金属的氧化-还原电位比所有非贵金属高，在电解或电溶过程中，阳极中的非贵金属首先氧化溶解入电解液，贵金属残留在阳极泥中得到富集。

金银的电解富集通常是以含微量金银的粗金属铜板或粗金属铅板作阳极，通过电解，在阴极上沉积出提纯了的铜或铅，同时金银在残留的阳极泥中得到了富集。

随着现代科技的进步，适应不同特点的金银矿石，又发展了硫脲法、硫代硫酸盐法、水溶液氯化法、有机腈法、细菌浸出法等多种从矿石中富集金银的技术。

3.1.2 金银的精炼

电解法是最常用的金银精炼技术。银的电解精炼是以处理铜、铅所得金银合金阳极泥或熔炼氰化金泥等其他方法得到的金银粗合金配入适量银粉熔铸成阳极板（含银一般在70%以上），以纯银板或不锈钢板为阴极，以硝酸银溶液为电解液。在电解槽中通以直流电后，阳极上发生反应，银原

子失去一个电子成为银离子，进入电解液并向阴极移动，在阴极上发生反应，获得一个电子并沉积下来，即得到提纯了的银。

金的电解精炼是将经富集处理金矿石所得之粗金粉或其他物料处理后所得之粗金等配以硝石、硼砂熔铸成粗金板。以该粗金板作阳极，以纯金板作阴极，以金的氯络合物水溶液及游离盐酸做电解液。在电解槽中通以直流电后，阳极上发生反应，金原子失去三个电子成为金离子，进入电解液并向阴极移动，在阴极上发生反应，获得三个电子并沉积下来，即得到提纯了的金。

溶剂萃取分离法也是精炼提取贵金属的一类重要方法。其基本程序是：将贵金属精矿用酸溶解为贵金属溶液（也称为'水相'），将有机萃取剂用有机溶剂溶解为有机相。把水相和有机相均匀混合后，萃取剂与水相中的贵金属离子或贵金属无机配合物发生反应，形成新的含贵金属的有机配合物(称为贵金属萃合物)。溶解在有机相中的贵金属萃合物再经过'洗涤'、'反萃''还原'等工艺处理，最终将纯净的贵金属分离出来。

金银都可以用溶剂萃取分离技术进行精炼。常用的金萃取剂有二丁基卡必醇、二异辛基硫醚、仲辛醇、乙醚、甲基异丁基酮以及石油亚砜、石油硫醚等。银的萃取剂较难选择，这是因为银只在硝酸溶液中溶解度较大，而硝酸属强氧化剂，故要求萃取剂要有良好的抗氧化性，以免在硝酸作用下被破坏和老化。目前，已实用的银萃取剂有二异辛基硫醚等。

此外，熔融氯化法、草酸还原法等也都是现在精炼金的常用技术。水合肼还原法也广泛用于精炼银。

3.2 从矿石中提取铂族金属

3.2.1 矿产铂族金属的富集

铂族金属矿石品位很低，很难直接提取，往往需经过复杂工艺过程的处理，逐步富集，获得其精矿，再进一步分离、提纯得到纯金属。

1) 选矿富集　铂族金属矿物密度较高，一般都在7 g/cm^{3}以上，特别是它们的自然金属和金属互化物的密度都超过10 g/cm^3。因此，只要粒度较大，能单体分离，就可用重选方法加以富集。

浮选主要是利用各种矿物亲水性的差异，使欲回收的矿粒选择性地附着在气泡上。由于铂族矿物密度太大，只有粒度细的矿粒才能在气泡上吸附上浮。因此，对于含较大矿粒的铂族金属矿物，通常采用重选和浮选联合法进行富集。对于共生矿，根据矿物的特点，可分别采用'磨矿→重选→再细磨→浮选'或'磨矿→浮选→重选'等不同的联合法工艺流程，充分利用重选和浮选的优点，获得很好的效果。

2) 火法富集　火法富集也称为火法造锍熔炼富集。其基本原理是：贵金属易与铁及重有色金属（Cu、Ni、Co、Pb等）形成固溶体或金属间化合物等合金相，而且，大多数贵金属具有亲硫而不亲氧的性质。因而可以经高温化学反应，使富集着贵金属的产品与其他物质分离。在熔炼时，由于各重有色金属的硫化物具有相似的晶体结构，它们可以在广泛的成分范围实现连续固溶，这种金属硫化物的互溶体在冶金学上称之为'锍'。同时，在高温熔融状态下，矿石中的各类微量贵金属矿物都被分解为高密度金属状态，它们容易与其他金属形成合金相或是取代硫化物中的其他金属进入锍中。这些合金和锍的密度较大，故沉降到熔体底部；而由铁、镁、钙氧化物等所形成的以硅酸盐为主的炉渣，便上浮至熔体上部；进行锍、渣分离后，贵金属即得到了富集。在火法富集中，熔融状态下的贱金属、贱金属合金、贱金属硫化物都是贵金属有效的捕集剂。

贵金属的火法富集还涉及很多复杂的工艺和技术。例如：为了减少锍中的铁含量，进一步富集锍中的铜、镍和贵金属，使'低锍'变为'高锍'，需采用氧化吹炼除铁技术，在熔融状态下吹入富氧空气，使铁氧化造渣后分离出来。又如：由于锇、钌的熔点很高，又易于氧化。其高价氧化物的沸点很低，极易挥发。因此，对于含有锇、钌的物料在吹炼时要控制氧化的程度，防止过吹。同时，通过电收尘技术对转炉烟尘收集处理，可有效地富集回收锇、钌。

3) 浸出富集　浸出是富集提取铂族金属的常用方法之一。浸出富集的要点是：根据矿物的特点，采用不同的浸出液和工艺技术，可以将精矿中的非贵金属组分溶解进入浸出液，与富集了贵金属的浸出渣分离；也可以将贵金属进入浸出液，使其与难溶物（如硅酸盐和二氧化硅等）分离。铂族金属的主要浸出富集方法有：常压无机酸浸出法、硫酸化－焙烧浸出法、氯化浸出法、加压浸出法等等。

4) 电解富集　铂族金属电解富集的基本原理和金银电解富集一样。目前，用含微量铂族金属的粗金属镍作阳极，电解时从阳极溶解出 Ni^{2+}，使铂族金属富集于阳极泥中的方法；以及，以金属化铜镍高锍经硫酸浸出所得含微量铂族金属的 $NiSO_4$ 为电解液，用电积法在阴极产出金属镍，使铂族金属在残余电解液中得到富集的方法等都是常用的成熟技术。

3.2.2 铂族金属的精炼

1) 铂的精炼　精炼铂的原料一般是品位高于90%的粗铂、含铂的溶液或萃取分离获得的反萃液，主要精炼方法有氯化铵多次沉淀法和氧化水解法等，最终可产出纯度为99.9%～99.999%间不同纯度的铂产品。

2) 钯的精炼　精炼钯的原料一般是含钯大于90%以上的粗钯、钯的氯络酸溶液或溶剂萃取分离获得的氨反萃液。其中，粗钯需先用酸处理溶解为钯的氯络酸溶液。主要精炼方法有氯钯酸铵沉淀法、氨络合法以及联用这两种方法的联合法。每种方法的反复处理次数取决于溶液中杂质元素的含量。

3) 铑的精炼　铑的化学性质较稳定，难溶于王水。其精炼技术较复杂，粗金属铑必须首先溶解为不纯的 H_3RhCl_6 溶液，然后制备出铑的纯化合物，最后再用煅烧还原法或甲酸还原法从铑化合物或铑溶液中分离出纯净的金属铑。对于在精炼过程中得到的铑溶液或化合物沉淀，在没有确定其纯度达到要求时，不能轻易将其转变为金属状态。

4) 铱的精炼　铱的精炼程序与铑类似。当原料为粗铱金属或铱的氧化物时，必须首先溶解为不纯的 H_3IrCl_6 溶液，然后制备出铱的纯化合物溶液，如 $(NH_4)_3IrCl_6$ 等，最后再分离出纯净的金属铱。由于铱的溶解很困难，因此，在精炼过程中达到的铱溶液或化合物沉淀，在没有确定其纯度达到要求时，也不能轻易将其转变为金属状态。

5) 锇的精炼　最有效的分离锇的方法是氧化蒸馏－碱液吸收技术。蒸馏挥发的 OsO_4 一般都用 NaOH 吸收，得到 Na_2OsO_4 溶液，然后分别采用加压氢还原、硫化钠沉淀、氯化铵沉淀或甲酸还原等方法分离出纯净的金属锇粉。获得的锇粉需立即装入密封干燥器，隔绝空气保存，防止重新氧化为四氧化锇挥发。

6) 钌的精炼　最常用的分离钌的方法是氧化蒸馏－盐酸溶液吸收技术。蒸馏挥发的 RuO_4 用 HCL 吸收为氯钌酸溶液，再与氯化铵反应沉淀出 $(NH_4)_2RuCl_6$ 结晶，最后在氢气中煅烧分解还原出纯净的金属钌粉。

3.3 贵金属的二次资源及其回收

二次资源是指除天然矿产资源之外的各种可再生的资

源。如：生产制造过程中产生的废料、已丧失使用性能需要更新而替换下来的各种废旧物料等。原则上，人类使用的各种金属都存在二次资源的回收利用问题，但贵金属的二次资源回收和利用具有特殊的重要性和紧迫性。这是因为贵金属在地壳中的储量极其稀少，每年从矿产资源中直接提取的贵金属非常有限，加之地壳中的矿产资源分布极不均衡，矿产贵金属的生产被少数国家垄断和控制；随着现代科技的进步，贵金属在各个现代产业中的应用越来越广泛，使其成为重要的战略物资，价格十分昂贵。因此，世界各主要国家都很重视贵金属二次资源的回收、处理、富集、提纯、再生和重新使用。

3.3.1 贵金属废料的来源和预处理

贵金属的废料来源十分广泛，凡是生产和使用贵金属的行业和部门都可能产生贵金属废料。目前主要的废料有：电子工业和IT产业中的各种废旧元器件、废的复合材料和镀层材料；首饰和工艺品行业中的加工废屑和边角废料；摄影行业中的含银废定影液和废旧胶卷、胶片；石油化学工业中的废旧催化剂和失效催化网；汽车工业中用于尾气净化的废旧催化器；医疗行业中的废弃牙科材料和特殊器械；玻璃纤维工业中的废旧坩埚、漏板材料和耐火材料；各行业用废了的测温电偶材料；化学分析部门的废旧熔样坩埚和器皿等。对于这些品种繁多的废料，要按照其存在形态、所含贵金属的种类及含量进行初选和分类，并取样分析，再根据废料的成分和形态特征，选择合适的富集和分离方法。

3.3.2 贵金属二次资源的回收

贵金属二次资源的再生回收技术与贵金属矿产资源的提取冶金技术有共性。前面简要介绍的从矿产资源中富集、分离、提纯、精炼贵金属的技术，原则上都适用于贵金属二次资源的回收过程。它们的差异之处在于：在经过预处理的二次资源中，贵金属的品位相对较高，即便是贵金属含量很低的废渣也比天然矿石的品位高数百倍；而且，其中的贵金属品种一般较少，非金属杂质的成分也相对简单。因此，二次资源的再生回收与矿产资源的提取冶金过程相比，所涉及的技术问题较简单，建设投资少，生产周期短，成本低，经济效益和社会效益非常显著。所以，使用贵金属材料的各制造行业都应十分重视含贵金属废弃材料的收集，并汇集到相关企业集中进行‘富集－分离－精炼提纯’处理。这不仅可使企业得到可观的利润回报，而且对于我国这样一个铂族金属矿产资源稀缺的发展中国家来说，加强贵金属二次资源的回收和利用，对确保国防建设和国民经济发展的需求，更有着极其重要的战略意义。

4 贵金属材料及应用

4.1 贵金属材料的分类

贵金属具有许多其他金属所不具备的物理化学特性，而这些优异的性能常常是现代高科技的一些关键环节所必需的。因此，在20世纪中叶贵金属就被称为“现代工业的维生素”，在20世纪80年代又被誉为“第一位的高技术金属”。贵金属材料的种类繁多，可以按多种方法进行分类，本节仅按贵金属材料的化学组成和物理形态进行分类。

4.1.1 按材料的化学组成分类

以八种贵金属元素为基础，可按化学组成对贵金属材料进行如下分类：

1) 金	金基合金	金的化合物和配合物
2) 银	银基合金	银的化合物和配合物
3) 铂	铂基合金	铂的化合物和配合物
4) 钯	钯基合金	钯的化合物和配合物
5) 铑	铑基合金	铑的化合物和配合物
6) 铱	铱基合金	铱的化合物和配合物
7) 锇	—	锇的化合物和配合物
8) 钌	钌基合金	钌的化合物和配合物

单纯的贵金属当前应用较少，主要用于贵金属的货币储备、标准衡具、部分测温热电偶丝及电子元器件等。在现代产业中大量使用的是各种贵金属合金，这些合金材料不仅使单一贵金属具有的特性得到充分发挥，而且具有更为优异的综合性能。其中铱基合金及钌基合金很难用常规方法进行加工，目前还没有可投入实际应用的锇基合金。贵金属的化合物和配合物包括了贵金属的有机化合物，它们都可通过多种物理化学方法制备，在现代产业和高科技领域中已得到广泛应用，并显示出广阔的发展前景。

4.1.2 按材料的物理形态分类

按照贵金属材料的物理形态可以将其分为以下3类。

1) 贵金属及其合金的型材 通过机械加工方法可以将贵金属及其合金制成各种规格和尺寸的板、带、片、箔、棒、丝、管型材料和器皿，还可以制成多种层状复合材料和丝状、管状的包覆材料。这些材料在现代电器、电工、电子、玻纤、航空、航天等行业中都得到了广泛的应用。

2) 贵金属及其合金的粉体材料 通过化学反应沉淀、物理雾化、机械球磨、光学催化等现代技术，可以制备出粒度由微米到纳米级的各种贵金属及其合金的粉体和复合粉体材料。这些粉体材料主要用于制作贵金属电子浆料、催化材料、涂层材料等，在许多现代产业领域中起着重要作用。

3) 贵金属的镀层、涂层及薄膜材料 由于贵金属的性能优良但价格昂贵，为了充分发挥贵金属的作用而又尽可能降低其用量，自20世纪中叶以来，多种多样的贵金属镀层、涂层和薄膜材料发展十分迅速。目前这类材料可采用电镀、化学镀、物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）、溶胶－凝胶法和分子束外延等现代技术制备。

4.2 贵金属材料的应用

贵金属的应用随着人类社会的进步越来越广阔。原始社会时期人们仅限于用天然的贵金属做装饰品；奴隶制社会以后，贵金属除了用于制作首饰和器皿以外，逐渐成为货币的主要形式，成为财富和权势的象征；工业革命之后，随着生产力的迅速发展，贵金属不仅成为国际贸易中的“硬通货”及各国政府金融储备的重要工具，而且在许多工业中得到了重要应用，尤其是在仪器、仪表、电器等行业中开发了大量多种多样的贵金属合金；20世纪中叶以来，随着现代科学技术的进步及信息、通讯、生物等高新技术产业的迅猛发展，贵金属化工催化材料、各种低维材料和功能材料获得了广泛的开发和应用，传统的贵金属合金材料也有了重大的创新和进步。

贵金属在现代产业中的应用具有“少、小、精、广、贵”的特点，它们的具体用途与其性能密切相关。例如：由于一些贵金属材料具有在各种金属中最好的导电、导热性及突出的抗电弧侵蚀性能，使其成为在当代电子、电器、航空、航天领域中最可靠的、应用最广的电接触材料和电阻材料。贵金属具有的独特的催化性能，使之成为现代无机化学工业、石油化学工业、制药业、环保产业、新能源产业的重要催化材料。钯独特的吸氢和透氢性能，使其成为重要的储氢材料和氢气净化材料。铂、铱、铑及其合金在高温下抗熔融氧化物侵蚀的能力，使其成为现代玻璃工业和玻纤工业中不可替代的坩埚材料和漏板材料。贵金属独特的高温抗氧化能力和热电特性的综合，使其成为最重要的测温材料。某些贵金属合金具有形状记忆功能，它们有很高的转变温度，目前已在现代生物科学和航天技术中得到应用。贵金属很高的化学稳定性和美丽的光泽，使其成为人类历史长河中永恒的

饰品材料，人们利用当代高新技术使贵金属饰品更加美丽和辉煌……

5　贵金属材料的制造

5.1　贵金属合金的熔铸

在现代制造行业的实际应用中，很少单独使用纯度很高的贵金属，大都是使用合金或微合金状态的贵金属材料，而熔铸就是制备贵金属合金的主要方法。熔铸一般可分为熔炼和铸造两个阶段。

5.1.1　贵金属合金的熔炼

常用于贵金属合金的熔炼方法有以下几种。

1）感应炉熔炼　在高频或中频感应电炉内，当交变电流通过感应圈时，周围产生交变电磁场，处于感应圈内坩埚中的贵金属等炉料被感应产生‘涡流’，炉料因‘涡流’电阻热被加热至熔化。在熔化后因感生电流的继续搅拌作用，使得合金成分的均匀性较好。现在大多数贵金属合金都采用这种方法熔炼。

2）电阻炉熔炼　常用于熔铸贵金属合金的电阻炉有钨丝炉、钼丝炉、铂丝炉等。炉丝通电发出热量，加热放于坩埚中的炉料，使其熔化。被加热了的炉料因密度较小而上浮，原来的部位代之以较冷的炉料，由于这种‘对流’的作用，使坩埚中各部分金属熔体的温度比较均匀。由于大多数贵金属的熔点较高，电炉丝难以满足高温下长期工作的要求，故只有少数贵金属合金采用此种方法熔炼。

3）真空电弧炉熔炼、电子轰击炉熔炼和等离子熔炼等　这些熔炼方法能避免坩埚耐火材料在高温下对贵金属合金的污染，主要用于难熔铂族金属高温合金的制备。

5.1.2　贵金属合金的铸造

在实际应用中，贵金属合金的铸锭一般不大，很少超过30 kg。常用的铸造方法如 表 12.1-6 所示。

表 12.1-6　贵金属及其合金的铸造方法

铸造方法	适用范围
石墨模浇铸	银合金
水冷钢模或铜模浇铸	绝大多数贵金属及其合金
真空吸铸	铂 - 钴、铂 - 银、铂 - 铜等合金
离心铸造	首饰合金
压力铸造	首饰合金，贵金属与易熔元素的合金
旋辊和旋轮淬铸	贵金属非晶态合金

5.1.3　贵金属合金熔铸中的几个问题

在用熔铸法制备贵金属合金时，以下问题应特别加以注意。

1）真空除气　绝大多数贵金属的吸气性都很强，而且，贵金属原料多数是粉状或海绵状，多孔的原料更容易吸取大量气体。熔化时，气体就溶解于金属熔体中，造成合金铸锭中的气孔和疏松。为了确保合金铸锭的质量，通常要在真空或低压惰性气体保护下，通过反复熔炼，尽量除去熔融合金中的气体。

2）坩埚选择　在感应炉熔炼和电阻炉熔炼中都需使用坩埚。为了避免高温下液态金属与坩埚材料发生反应而导致的污染，必须选用合适的坩埚材料。熔融的金和银一般不溶解炭，也不与炭反应生成碳化物，所以，金、银及其合金可以使用石墨坩埚熔炼；金银在空气中熔炼时，也可用木炭粉做保护剂。而铂族金属熔化后在高温下能溶解炭，其溶解度随温度升高而增大，溶入的炭在凝固时又会以石墨状态析出在界面上，使金属脆化。因此，熔炼铂族金属及其合金不能使用石墨坩埚，只能采用纯度较高的氧化锆、氧化铝、氧化镁、氮化硼等材料制成的坩埚。由于这些氧化物和氮化物材料的热稳定性都有一定的温度极限，所以，制备贵金属高温合金，通常采用无坩埚的真空电弧炉、电子轰击炉和等离子熔炼等方法。

3）挥发损失　贵金属的价格昂贵，熔炼时的高温挥发会造成较大的经济损失和资源浪费。所以，应依据合金的特点选择合适的熔炼条件，控制好金属熔体的温度，在保证铸锭质量的前提下，尽量缩短熔融时间，减少贵金属的挥发损失。

5.2　贵金属合金的粉末冶金

对于一些不能用熔铸法获得均匀铸锭的贵金属合金材料，常采用粉末冶金技术制备。在本大典粉末冶金材料工程卷中对粉末冶金技术做了详细介绍，其基本原则适用于用粉末冶金方法制备贵金属合金材料。目前，常用的贵金属合金材料粉末冶金工艺基本流程为：

制粉→合金各组分的粉末按比例均匀混合→复合粉→成形→烧结→复压→二次烧结→烧结后处理→压力加工

对于一些特殊‘贵金属 - 金属氧化物’合金材料的制备，在制粉过程中就可进行氧化处理。

5.3　贵金属及其合金的加工

用熔铸法和粉末冶金方法制备出的贵金属合金锭一般还不能直接使用，必须进行进一步的加工处理。目前实际应用的贵金属及其合金的半成品和制件主要是通过对其熔铸件和粉末冶金烧结体进行压力加工制成的。压力加工的实质是，在金属塑性允许的范围内，通过金属的塑性变形，改变坯料的形状，以获得所需的产品。本大典塑性成形工程卷对金属的压力加工技术做了详细介绍。本段只针对贵金属合金的特点，做简要叙述。

根据塑性变形过程的温度条件，可将变形划分为：在变形中发生完全再结晶而不残留应变硬化的热变形，伴有内应力回复的温变形和即无回复也无再结晶的冷变形三种形式。由于热加工容易引起杂质污染，一般情况下，能采用冷变形的就不必采用热变形。贵金属中金、银、铂、钯有很好的塑性，在冷、热状态下都可以加工。铑和铱虽然是面心立方结构，但由于其弹性模量高，硬化率高，室温下塑性变形困难，但单晶铑和单晶铱在室温下有一定的塑性。锇和钌是六方密集结构，塑性最小，几乎不能变形，仅单晶钌在室温下能承受一定的弯曲。

多数贵金属及其合金的轧制加工都可在室温下进行，达一定变形量后实施中间退火，退火一般在真空或保护气氛中进行。低塑性易氧化的铑、钌、铱及其合金通常要在真空加热条件下才能轧制。例如：金属钌要加热到 1 400℃左右，在 10^{-2} Pa 的真空中轧制。

金、银、铂、钯及其合金具有很好的冲压加工性能，可通过深冲压加工成各种制件。但铑只能在 300～500℃之间冲压，铱只能在加热到 1 000～1 500℃的温度范围才能冲压。

除铂以外的贵金属及其合金的切削加工不存在特殊困难。但是切削加工铂和一些铂基合金时，它们极易黏住切削刀刃，造成刀具的迅速升温和剧烈磨损。通常采用前角为零的刀具车削，并控制进刀量，合理使用润滑油。

大多数贵金属及其合金的线材制备，基本上都采用对‘线坯’进行拉伸的加工方法，所用‘线坯’由轧制法或热挤压法制得。对于一些难熔贵金属及其合金，通常要对其铸锭或烧结坯料进行热锻后再进行轧制或热拉。为了改善加工条件，常在坯料表面包复其他金属，待加工后再将包复金属去掉。例如：铱锭热锻成铱棒后，可套上镍管，经热轧后，

再用硝酸腐蚀去除镍层。这样，可有效地防止铱棒热轧时出现表面开裂的情况。

5.4 贵金属粉末的制备

贵金属及其合金的粉末是当代电子工业厚膜浆料、催化剂材料和多种特殊涂层材料的直接原料。本篇第17章将专门介绍贵金属纳米材料。本节仅对粒度为微米级的贵金属超细粉末基本制备方法做简要介绍。制备贵金属超细粉末的方法很多，最常用的是化学还原法和雾化法。

5.4.1 化学还原法

该方法的基本流程为：

制备贵金属化合物水溶液→加入分散剂→加入还原剂→沉淀出贵金属粉末→除去多余的分散剂、还原剂和其他反应物→热水充分洗涤粉末至中性→烘干→密封包装

在实际应用中常需要多种金属的均匀混合粉末（复合粉末）。它们可采用机械混粉法或化学共沉淀法制备。机械混粉通常在球磨机中进行，其工艺简单，适应性强，但难以制备成分均匀的复合粉末。化学共沉淀法是、制备多种可溶性金属化合物水溶液，将它们按所需成分比例均匀混合，然后再按照化学还原沉淀的流程进行处理，就可得到多种金属的均匀混合粉末。

5.4.2 雾化法

雾化法分为气体雾化和水雾化两种。气体雾化是用亚音速或超音速的气体射流去冲击分散熔融态贵金属及其合金的金属流，使其形成雾状液滴，冷却后即得到金属粉末。常用射流气体为高压氮气、氩气或空气。在气体雾化技术中，射流压力、射流距离、射流速度、金属熔体的过热度和喷嘴的几何形状等工艺参数对所得金属粉末的粒度及其分布范围有直接影响。

水雾化与气体雾化原理相似，只不过水雾化的介质为高压水，在等同流体速度下，水比气体有较大质量流率，使雾化的液滴能够急冷。水雾化所得金属粉末的粒度分布范围较窄，但为了避免高温下活性金属微粒与水发生反应，水雾化法不适用于制备贵金属与高活性金属组成的合金粉末。

6 现代人类社会中的贵金属

6.1 国际市场中的贵金属

贵金属在国际市场中的情况，不仅仅是世界贵金属生产量和消耗量之间的简单平衡，更重要的是，从中可反映出各应用领域科技创新和技术进步的动态；在一定程度上，还反映了国际社会各主要国家的政治经济形势变化。本节仅介绍2001和2002年度贵金属在国际市场中的表现，从中说明贵金属和现代人类社会的密切关系。

6.1.1 黄金的供需情况

黄金作为国际贸易支付和结算的最终手段已有近200年的历史。尽管在经济全球化进程中，美元、日元、马克、欧元等主要发达国家和地区的货币已部分取代了黄金在国际贸易中的地位，但是黄金储备仍然是各国经济实力和支付能力的重要标志，黄金的流通和收藏也是民间投资的重要渠道。表12.1-7反映了2001年和2002年世界黄金供应和需求的基本平衡情况，其数据摘自国际黄金矿业服务有限公司（GFMS）的分析报告。

表 12.1-7 世界黄金供需平衡情况

供应量/t				需求量/t			
	2001年	2002年	变化率		2001年	2002年	变化率
				制造业： 首饰 其他	 3 037 476	 2 688 485	 -11.5% +1.9%
矿业产量	2 623	2 587	-1.4%	制造业合计	3 513	3 173	-9.7%
剩政府沽售	529	556	+5.0%	库存增量	248	252	+1.6%
回收再生	708	835	+17.9%	生产商对冲	151	423	180.1%
剩撤离投资	52	—		剩投资增量	—	130	·
总供应量	3 912	3 978	+1.7%	总消耗量	3 912	3 978	+1.7%

该报告指出，当前世界黄金的最大消费领域仍然是首饰行业。在2002年，由于受到美国经济复苏起色不大、美联储再次降息、美元利率已降到近40年的低点、美国可能进攻伊拉克等系列事件的影响，使得国际政治经济形势的前景变得不明朗。在这种情况下，大量投资者把投资的兴趣转向黄金，导致抵消撤离投资后的净剩投资量增加；同时，由于生产商对金价升高的预期，在“对冲”交易中，购入保值期货的量加大；这些都推动了金价的回升。2002年度伦敦贵金属市场的黄金平均价格为309.68美元/盎司（1盎司=28.3 g），比2001年度的271.04美元/盎司上涨了14.3%。另一方面，金价的升高又使首饰业的消费需求大幅度减少，在电子材料和牙科材料用金量有所增加的情况下，整个制造业的黄金需求量仍降低了10%左右。由此可见，黄金的国际价格不仅取决于生产成本和供需平衡，而且还直接受到国际政治经济形势和主要货币利率变化的影响。也说明，在当今的人类社会经济活动中，黄金仍占有重要的地位。

6.1.2 白银的供需情况

白银在古代也曾作为贸易活动中的重要支付和结算手段，但近代这种作用已逐渐减弱。目前，白银在制造业的各个领域中都有着广泛的用途。表12.1-8列举了2001年和2002年度全世界白银的供应和需求情况。

现代白银的主要需求者是制造业，在制造业的需求中，工业用银又占了近40%，工业用银中用量最多的是电子、电器产业及合金钎焊材料。照相行业也是用银的重要领域，其年用银量占制造业总用量的24.5%左右，近年中国和日本在照相业方面的需求量有大幅度增长。传统的首饰和银器皿行业对银的需求量稳定在制造业总用量的31%～33%，其中印度在这方面的需求量有逐年增加的趋势。铸造货币方面的用银已降低到制造业用量的3.5%左右，主要用于制造纪念币和纪念牌，在商品交易活动中使用的银币已基本上被纸币所取代。在2001年和2002年度制造业需求量和传统供应量（矿产供应和废料回收再生供应）之间都存在一定的结构性

赤字，这个差距主要由各国政府的销售量抵消回购量后的净剩销售供应所补充。

表 12.1-8 世界白银供需平衡情况

供应量/百万盎司				需求量/百万盎司			
	2001年	2002年	变化率		2001年	2002年	变化率
				制造业：			
				工业应用	338.1	342.4	+1%
				照相行业	213.9	205.3	-4%
				首饰和器皿	286.0	259.2	-9%
				货币、纪念章	30.5	31.3	+3%
矿业产量	589.2	585.9	-1%	制造业合计	868.5	838.2	-3%
剩政府沽售	87.2	71.3	-18%	剩政府采购	—	—	
回收再生	182.7	184.9	+1%				
生产商对冲	18.9	—		生产商对冲	—	24.8	
撤离投资	—	20.9		投资增量	9.5	—	
总供应量	878.0	863.0	-2%	总消耗量	878.0	863.0	-2%

在2002年度由于全球经济不景气，铜、铅、锌等有色金属的国际市场价格均分别下降了1%左右，而白银的价格却逆市上扬，由2001年度的平均价4.37美元/盎司上升到2002年度的4.599美元/盎司，上涨幅度为5%左右。但是，同期黄金的国际市场价格上涨幅度超过了14%。这说明，白银作为历史悠久的一种贵金属，在人类社会中出现经济风险时，仍有一定的金融保值作用，但与黄金相比，这种作用显得不是很强了。所以，当代白银最大的作用是满足人类社会制造业的广泛需求。

6.1.3 铂的供需情况

在铂族金属中，铂的应用范围最广。根据国际上著名的江森·马泰（Johnson Matthey）公司的年度报告，表12.1-9列举了2001年和2002年度全世界铂的供应和需求情况。

表 12.1-9 世界金属铂供需平衡情况

供应量/千盎司			需求量/千盎司		
	2001年	2002年		2001年	2002年
南非	4 100	4 450	汽车催化		
俄罗斯	1 300	980	用量	2 520	2 610
北美	360	395	回收量	-530	-570
其他地区	100	145	化学工业	290	325
			电子电器	385	380
			玻璃工业	290	325
			投资需求	90	80
			首饰行业	2 590	2 830
			石油工业	130	140
			其他用途	465	490
生产供应合计	5 860	5 970	扣除回收的净消耗合计	6 230	6 540
库存流出量	370	570			
总供应量	6 230	6 540	总需求量	6 230	6 540

2002年度全世界铂的总需求量达6 540千盎司，比2001年增加了5%，同时，铂的生产量也增加了2%，达5 970千盎司，为近十年的最高值。但是，国际市场仍有570千盎司的供需缺口，由原库存弥补。按照地域的需求划分，欧洲、北美和日本等发达国家和地区的需求量占了世界总需求量的64.2%，其他发展中国家的用量仅占35.8%。按照行业需求分析，除日本外，发达国家用铂量的70%～90%用于汽车催化、电子、电器、化工、石油、玻璃纤维等制造业。日本虽然有一半左右的铂用于首饰行业，但由于它的需求量基数很大，用于其他现代制造业的铂仍高达近700千盎司，超过世界总需求量的10%。

在2002年度，由于全球经济不景气，市场需求萎缩，大多数有色金属的价格普遍下降，但铂的价格却逆市上扬，年平均价格为539.69美元/盎司，比2001年上涨了约2%。导致铂价上涨主要有两方面的原因，首先是由于中国首饰行业保持着强劲的销售势头，对铂的需求量增加了14%，使发展中国家首饰业的铂用量猛增到1 575千盎司，已占世界铂总用量的24%。另外，由于国际社会环保意识的加强，汽车尾气净化催化剂的铂用量增加了3.6%，达到2 610千盎司。

6.1.4 钯的供需情况

钯也是一种重要的铂族金属，前几年的用量曾超过铂。表12.1-10列出了2001年和2002年度全世界金属钯的供应和需求情况。

表 12.1-10 世界金属钯供需平衡情况

供应量/千盎司			需求量/千盎司		
	2001年	2002年		2001年	2002年
南非	2 010	2 160	汽车催化		
俄罗斯	4 340	1 930	用量	5 090	3 080
北美	850	990	回收量	-280	-370
其他地区	120	170	化学工业	250	255
			医用牙科	725	750
			电子电器	670	710
			首饰行业	230	260
			其他用途	65	95
生产供应合计	7 320	5 250	扣除回收的净消耗合计	6 750	4 780
			库存增加量	570	470
总供应量	7 320	5 250	总需求量	7 320	5 250

钯在汽车、化工、电子电器、医用牙科材料、首饰等领域都有广泛的用途。在1994年以前，钯的最大用户是电子电器行业，年用量在2 200盎司左右，占总需求量的40%以上。近十年来钯的需求有很大的波动，1995年以后，钯在汽车催化方面的用量急剧增加。至1999年汽车行业的钯用量达5 880千盎司，占当年总用量的80%以上，因生产量供不应求，当年全世界动用库存的钯为1 310千盎司。同期，钯的国际市场价也由200美元/盎司左右急剧上升，最高时超过1 000美元/盎司，升幅达5倍。由于钯价太高，各制造行业纷纷通过技术创新，寻求替代材料。从2000年起，钯的总需求量逐年减少，至2002年，仅电子电器行业的钯用量就减少了60%。汽车行业的钯用量也由2001年的5 090千盎司降低到2002年的3 080千盎司，减少了40%。在这种情况下，尽管钯的主要供应国俄罗斯大幅度减少了钯的生产和出口，2001年和2002年钯的供应量都大于钯的需求量，分别出现570千盎司和470千盎司的库存增量，进一步导致钯的年平均价格由2001年的603.25美元/盎司回落到2002年的337.23美元/盎司，下降幅度达44%。

从地域需求量来看，欧洲、日本和北美的制造业用钯量每年都占了全世界用钯量的绝大部分，1999年曾高达91%。随着经济的发展和技术的进步，包括中国在内的发展中国家对钯的需求量也逐年有所增加，2002年已占到全球需求量的18.4%。

6.1.5 铑、铱、钌、锇的供需情况

铑、铱、钌、锇这几种铂族金属在地壳中的含量比铂、钯都还要低一个数量级以上，而且，它们通常都是和铂、钯矿伴生在一起，在矿石中的品位远比铂、钯低。所以，这几种铂族金属的年度产量均取决于当年铂、钯的矿产量，只不过其绝对数量要低得多。

表12.1-11列出了2001年和2002年度全世界金属铑的供应和需求情况。

表12.1-11 世界金属铑供需平衡情况

总供应量/千盎司			总需求量/千盎司		
	2001年	2002年		2001年	2002年
南非	452	485	汽车催化		
俄罗斯	125	90	用量	566	600
北美	23	28	回收量	-88	-99
其他地区	4	9	化学工业	44	42
			电子电器	6	6
			玻璃工业	41	37
			其他用途	10	11
生产供应合计	604	612	扣除回收的净消耗合计	579	596
			库存增加量	25	16
总供应量	604	612	总需求量	604	612

2002年度铑的总需求量比上一年度增长了约3%，达到596千盎司。导致这种增长的主要原因是，在汽车催化领域中，汽车生产商为了减少对钯的依赖，通过技术创新和发明，在一些钯基催化体系中通过适量铑的添加，大幅度降低了钯的用量。尽管在每克催化剂中铑的含量很少，但由于全世界汽车产量巨大，使总的铑用量有明显增加。铑在电子、电器和玻璃工业中，主要是用作铂的合金化元素。2002年度，在玻璃工业中，铂的用量降低了约12%，铑的用量也相应降低了近10%；在电子电器工业中，铂的用量仅降低了约1%，铑的用量没有明显的变化。

由于连续两年铑的供应量大于消费量，库存量也相应加大，其国际市场价格从2001年度的1 603.89美元/千盎司，下降到了2002年度的838.05/千盎司，下降幅度高达48%，但它仍然是目前最昂贵的贵金属。表12.1-12列举了2001年和2002年度世界金属钌和铱的行业需求量情况统计。

表12.1-12 世界金属钌和铱的需求情况

钌的需求量/千盎司			铱的需求量/千盎司		
	2001年	2002年		2001年	2002年
化学工业	61	101	汽车工业	8	5
电化学领域	92	100	电化学领域	22	23
电子电器	134	145	电子电器	28	22
其他用途	61	64	其他用途	28	27
总需求量	348	410	总需求量	86	77

钌在2002年的需求量中止了近几年的持续下滑，并有所回升，由2001年度的348千盎司增加到了410千盎司，增加幅度为18%。需求量增大的主要领域是化学工业、电化学领域和电子电器产业。特别是用于制备一些特殊化工产品的新型钌基催化剂的应用，大大增加了对钌的需求总量。在2002年，由于世界经济不景气，总体上，终端电子产品对原材料的需求降低了。但对用于电阻器和复合集成电路的钌浆料需求量，仍保持着逐年增长。另外，在现代能源产业中的抗腐蚀管道和在北美流行的铂基首饰合金中，也都需要一定的钌作为合金化元素。

在氯碱工业里，用电解法生产氯气和烧碱的过程中，钌和铱被用于制备保护电极的涂层材料。这方面的用量稳定地逐年增加，至使2002年度钌在电化学方面的需求量达到100千盎司，铱的需求量达到23千盎司。铱的另一个重要用途是，在电子工业中，制造生产高纯单晶材料用的坩埚，2000年时这方面的需求十分强劲，在2002年随着移动电话增量的减少，对铱的需求也有所下降。此外，在2002年度，由于部分汽车催化剂中的组分铱被取代，使得这方面的铱用量有所下降。

由于在现代产业中，目前对锇的使用还没有形成规模，因此对全世界锇的需求量也还没有确切的统计数字。

6.2 贵金属在现代人类社会中的作用

自19世纪以来，随着人类社会的进步，在工业的突飞猛进和科技的日新月异中，贵金属以其美丽的光泽、优良的抗氧化和抗腐蚀性、独特的催化活性，越来越得到人类社会的高度重视。它们在人类社会的发展中起着日益重要的作用，主要表现在以下几个方面。

1）贵金属是现代制造业的重要原料，是现代高科技必不可少的特殊物资。在现代制造业的各个领域中，几乎毫无例外地，在不同程度上使用着以合金、薄膜、粉体为主要形态的各类贵金属材料。本篇第7～17章将对此分别进行介绍。由于贵金属材料价格昂贵，只能将其用于关键的场合和部位。它们的品种多，用量小，但又不可缺少。因而，贵金属早就获得了“现代工业维生素”的赞誉。20世纪下半叶以来，现代科学技术的飞速发展对人类社会的进步起了巨大的推动作用，人类对赖以生存的环境空间、新能源开发和信息传递更加重视。这种进步给贵金属提供了新的机遇，目前贵金属材料已在新兴的环保产业、新能源产业、信息产业和太空技术产业中发挥了十分重要的作用，已成为保证人类科

学技术可持续发展的、不可缺少的特殊物资。

2）贵金属是各国政府储备的重要方式，是国际贸易的重要结算手段。1816年英国首先采用“金本位”（每盎司黄金官价为3英镑17先令10.5便士）以来，黄金便成了国际贸易中公认的支付和结算最终手段。一个国家的黄金储备反映了它在世界金融市场上的实力和地位，是国家经济实力和国际贸易支付能力的重要标志。第二次世界大战后美国的黄金储备急剧增长，1950年达到20 280 t的顶峰，约占西方世界的70%。20世纪90年代，随着经济全球化的进程，以美元为代表的几个国家的货币（如日元、德国马克和2002年后的欧元等），已逐渐成为国际支付的手段，黄金储备的职能有所减弱，一些国家有抛售黄金减少储备的趋势。表12.1-13列出了2002年9月和2003年2月黄金储备排名前十五位的国家、地区和国际组织。

表 12.1-13　世界黄金储备情况统计

2002年9月				2003年2月			
排名	国家、地区、组织	数量/t	占外汇储备比例/%	排名	国家、地区、组织	数量/t	占外汇储备比例/%
1	美国	8 149.0	57.1	1	美国	8 149.0	57.2
2	德国	3 445.8	37.3	2	德国	3 445.8	42.9
3	国际货币基金组织	3 217.3	—	3	国际货币基金组织	3 217.3	—
4	法国	3 024.6	50.1	4	法国	3 024.6	54.3
5	意大利	2 451.8	47.4	5	意大利	2 451.8	48.8
6	瑞士	2 014.7	36.0	6	瑞士	1 888.0	34.4
7	欧洲央行	875.6	50.0	7	荷兰	843.0	49.6
8	荷兰	766.9	—	8	欧洲央行	766.9	—
9	日本	765.2	1.7	9	日本	765.2	1.8
10	葡萄牙	606.8	36.9	10	中国	600.0	2.4
11	西班牙	523.4	14.3	11	葡萄牙	591.8	37.1
12	中国	500.1	1.9	12	西班牙	523.4	14.5
13	中国台湾	421.8	3.1	13	中国台湾	422.1	2.8
14	俄罗斯	386.8	8.7	14	俄罗斯	387.7	8.9
15	印度	357.8	6.0	15	印度	357.8	5.7

由表12.1-13可见，美国的黄金储备仍高达8 149 t，居世界第一位。并且，黄金占其外汇储备总量的57.2%，是美元坚挺的后盾。

在历史上，中国是黄金生产和储备的大国，鸦片战争后饱受列强的掠夺，黄金、白银大量外流，储备极少。1949年解放前夕，上海金库的25.6 t黄金全部被运往台湾。新中国成立后，特别是改革开放以来，随着国家经济实力的增强，黄金储备和外汇储备一样都迅速增加。2000年10月中国黄金储备为395 t，至2002年底，已达600 t，占同期国家外汇储备总量的2.4%。

3）贵金属是市场经济中的重要投资内容，是民间财富的象征。自古以来，黄金、白银就是制作首饰的主要材料。首饰不仅用于装饰人们的仪容，而且也是拥有财富的标志。金属铂发现后，马上被冠以‘铂金’的美名，也成为制作首饰的重要材料。据统计，2002年度用于制作首饰器皿的黄金、白银和铂的用量分别约为2 688 t、8 602 t和88 t，分别占它们当年制造业总用量的84.7%、33%和43.8%。随着人民生活水平的提高，中国首饰行业的贵金属用量急剧增加。以铂为例，2002年度中国制作首饰的铂用量比上一年度跃增了14%，达到46 t，占当年全世界铂首饰用量的52.3%。贵金属在民间有财产保值的功能，纵观近代国际金融史，每当预期货币将发生贬值时，人们往往购入金银作为投资的手段，随着这种投资需求量的加大，导致金银价格上涨。中国上海黄金交易所的黄金、铂金、白银相继挂牌交易后，贵金属的进出口渠道将得到规范，国内贵金属的价格最终将与国际接轨，贵金属将成为富起来的中国人的又一个重要投资领域。

4）贵金属是当代信息化战争中必不可少的重要战略物资。自20世纪70年代以来，在以信息技术为核心的高新技术迅猛发展推动下，世界军事技术领域发生了深刻变革，现代战争形态出现重大转变，由机械化战争转入信息化战争。这种军事范畴的信息革命可分为军事传感革命和军事通信革命两个阶段，前者的主要表现是：通过使用计算机控制的探测器材，实现单个作战平台及武器系统的计算机化，极大地提高武器命中精度和作战平台性能。后者的主要表现是：通过将数字技术广泛应用于军事领域，使用可处理指挥、控制、通信、情报、探测、攻击、毁伤、评估等大量数据信息的计算机系统，实现各种兵力、兵器和作战系统间的‘整体力量综合’。在这两个阶段中，高性能计算机及其网络系统都处于核心的地位。而在现代计算机及其网络内，在集成电路组件、接插件、开关件、传感件等方面都广泛使用着各种贵金属及其合金，离开了贵金属就不可能有现代的计算机。因此，贵金属已成为现代信息化战争中不可缺少的重要战略物资。

6.3　贵金属领域面临的主要矛盾和对策

在当代人类社会的贵金属领域中，铂族金属面临着两方面的矛盾：一是地壳中有限的资源储量和日益增长的需求量间的矛盾；二是资源高度集中于少数国家而需求范围遍及全世界的矛盾。随着以信息技术为中心的高科技的发展和以中国为代表的发展中国家经济实力的崛起，对铂族金属的需求量越来越大，使原来潜在的矛盾日益突出。中国是一个发展

中国家，国内金银的矿产储量基本可以做到自给有余，主要的问题是铂族金属矿产资源严重稀缺。解决这个问题，建议采取以下对策。

1）加强国内相关地质资源的勘查，力争发现有开采价值的矿藏；加强国际间特别是与周边国家的合作，争取通过收购、控股等方式，能有效地控制部分矿产资源。

2）主动进入贵金属的国际市场，执行贵金属进口关税为零的政策，尽快实现贵金属国内市场和国际市场的完全接轨。在适量增加政府储备的同时，鼓励民间对贵金属尤其是铂族金属制品的购买和投资，实现“藏铂金于民”。

3）大力开展针对铂族金属的科学研究和技术创新，开发具有自主知识产权的新材料和新技术，在不影响应用质量的前提下，力求用金银或其他金属部分取代铂族金属，降低对铂族金属的依赖性。

4）加强对铂族金属二次资源的回收利用，建立对铂族金属废料收集－处理－回收的体系，并在税收政策等方面给相关企业以优惠。同时要加强管理，改进回收技术，防止污染环境。

5）增强各制造行业对各种贵金属新材料的了解和认识，使之在实际应用中能选择最适当的材料，在确保产品质量的前提下，尽量减少铂族金属的用量，真正做到“物尽其用”，既降低生产成本、又节约了战略物资。

总的说来，贵金属在现代人类的生活、生产、政治、经济、军事、文化等领域中发挥着日益重要的作用，事实上，它们已成为保证人类社会可持续发展的不可缺少的重要物资。本篇以下各章将更深入地了解当代各种贵金属及其合金材料的性能特征。

编写：张康侯（昆明贵金属研究所）

第2章　银及其主要合金

1　银的基本性质

1.1　银的物理性质

1.1.1　银的原子与晶体性质

Ag 位于元素周期表第5周期 IB 族，原子序数47。Ag 的主要原子与晶体性质列于表12.2-1。

表 12.2-1　Ag 的原子与晶体性质

性质	数值	性质	数值
原子序数	47	晶体结构	面心立方（f.c.c）
相对原子质量	107.868 2	结构类型	Cu（A1）
基本电子组态	[Kr] $4d^{10}5s^1$	晶格常数/nm	0.408 6
原子体积 $/10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	10.27	原子间距/nm	0.288 9
原子半径/nm	0.144	配位数	12

1.1.2　银的核物理性质

Ag 有多种同位素，其中两个最稳定的同位素是 Ag^{107} 和 Ag^{109}，它们在原子序数为47的 Ag 中的分配比例大约为51.35%和48.65%，其丰度比为1.055:1。

Ag 具有低的中子捕集能力，它的热中子吸收截面不大，但对超热中子具有强的不重叠的共振吸收峰。图12.2-1示出了 Ag 与 Cd 的中子截面，其中 Cd 的热中子吸收截面远大于 Ag，而其超热中子吸收截面却远低于 Ag。Ag 与 Cd 的这种特性正好互补，使得 Ag-Cd 或 Ag-15% In-5% Cd（质量分数）合金具有与 Hf 相当的控制中子反应的能力而又兼具好的抗腐蚀性，可用于压水堆核反应装置控制中子吸收。

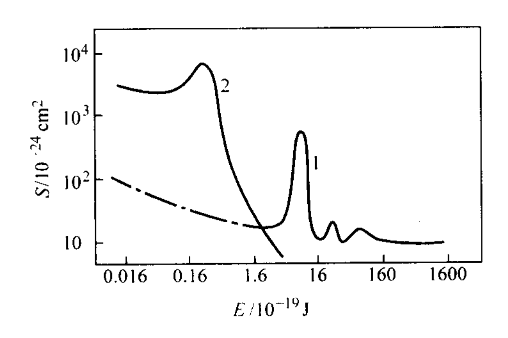


图 12.2-1　Ag 与 Cd 的总中子截面
1—Ag；2—Cd

1.1.3　热学性质

1）熔沸特性　按1968年国际温标，Ag 的熔点 T_m = 961.93℃（1 234.93 K），沸点 T_b = 2 163℃（2 436 K）。1990年国际温标修改 Ag 的熔点 T_m = 961.78℃。Ag 的熔化热 ΔH_m = 11.3 kJ/mol，蒸发热 ΔH_v = 284.6 kJ/mol。

2）蒸气压　Ag 的蒸气压与温度的关系为：

$$\lg p = -13\ 840/T + 8.63 \text{（液态 Ag）} \qquad (12.2\text{-}1)$$

$$\lg p = -14\ 580/T + 9.22 \text{（固态 Ag）} \qquad (12.2\text{-}2)$$

式中，蒸气压 p 以 mmHg（1 mmHg = 133.322 Pa）表示；T 为热力学温度。某些测量数据列于表12.2-2中。

表 12.2-2　Ag 的蒸气压 p

t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa
685	1.1×10^{-4}	850	2.4×10^{-2}	1 010	8.5×10^{-1}	1 120	6.9
727	6.6×10^{-4}	915	1.2×10^{-1}	1 060	2.6	1 195	29.5
790	5.2×10^{-3}	964	3.8×10^{-1}	1 100	4.8	1 230	33

尽管在熔化温度前后温区内，Ag 的蒸气压比较小，但在贵金属元素中 Ag 的蒸气压比 Au 约高1个数量级。Ag 在氧化气氛中的蒸发速率高于其在还原气氛中的蒸发速率。

3）热膨胀　金属的线膨胀与温度与如下关系：

$$L_t = L_0\ (1 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3) \qquad (12.2\text{-}3)$$

式中，L_t 为温度 t（℃）时的长度。对于 Ag，在0～900℃温区内，式中系数分别为 $a_1 = 19.494\times10^{-6}$，$a_2 = 1.037\ 9\times10^{-9}$，$a_3 = 2.375\times10^{-12}$。

从低温至高温，Ag 的线胀系数值列于表12.2-3。在100 K以下低温区，线胀系数 α_T 随温度升高直线增大，在100～600 K温区内 α_T 值增幅减缓，在600 K以上高温，α_T 又明显增大。

表 12.2-3　Ag 的线胀系数 α_T

T/K	40	100	150	200	280	300	400	600	800	1 000	1 200
$\alpha_T/10^{-6}K^{-1}$	4.78	14.7	16.7	17.8	18.7	18.9	19.5	21.0	23.1	25.6	28.1

4）热容　金属的热容是其聚积热的能力，是热惰性的度量，亦是其电子与声子次级系统的一个主要性能的表征。热容包括电子热容与声子热容，作为一级近似，电子热容（C_e）与温度（T）成正比：$C_e = \gamma T$。当温度 $T \ll \theta_D$（德拜特征温度），热容 C 可表示为：

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3 \qquad (12.2\text{-}4)$$

式中，γ 为电子比热系数；α 为与金属性质有关系数。Ag 的电子比热系数 $\gamma = 0.63\times10^{-3}$ J/(mol·K²)。从低温到高温，Ag 的摩尔热容值列于表12.2-4。

表 12.2-4　Ag 的摩尔热容 C_m　　J/（mol·K）

T/K	C_m	T/K	C_m	T/K	C_m	T/K	C_m
4	0.013 6	150	23.03	400	25.83	1 000	29.85
50	11.64	250	25.00	600	26.96	1 234（s）	32.07
100	20.18	298.15	25.41	800	28.30	1 234（L）	33.49

5）导热率与热扩散率　Ag 是导热率最高的金属。在室温，Ag 的导热率比 Cu 和 Au 高约1/3，比 Ir 和 Rh 高约3倍，比 Pt 和 Pd 高约6倍。金属的热扩散率（α_d）与导热率（λ）成正比（$\alpha_d = \lambda/CD$，其中，C 为质量热容；D 为密度）。因此，Ag 的热扩散率也远高于相同温度下其他贵金属与 Cu 的热扩散率。表12.2-5列出了 Ag 的导热率和热扩散率。

表 12.2-5　Ag 的导热率（λ）和热扩散率（α_d）

T/K	$\lambda/W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	$\alpha_d/10^4\ m^2\cdot s^{-1}$	T/K	$\lambda/W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	$\alpha_d/10^4\ m^2\cdot s^{-1}$
40	1 050	12.7	400	426	1.70
100	475	2.27	600	411	1.61
150	445	1.92	800	397	1.49
200	441	1.81	1 000	383	1.37
273	435	1.75	1 200	—	1.24

Ag的其他基本热学性质列于表12.2-6。

表12.2-6　Ag的其他基本热学性质

性　质	数据	性　质	数据
熔化熵 ΔS_m/J·mol^{-1}·K^{-1}	9.17	热焓 $H_{295.15}-H_0$/kJ·mol^{-1}	
汽化熵 ΔS_v/J·mol^{-1}·K^{-1}	103	晶体	5.77
		气体	6.20
德拜温度 θ_D/K	215	熵 $S_{295.15}$/kJ·mol^{-1}·K^{-1}	
线胀系数 $\alpha_{0\sim100℃}$/10^{-6}·K^{-1}	19.2	晶体	42.7
熔融Ag表面张力（995℃）/N·cm^{-1}	9.2×10^{-3}	气体	17.3

1.1.4　银的电学性质

1）导电率　Ag是电阻率最低的金属。400℃退火态高纯Ag在室温（20℃）的电阻率 $\rho=1.59\ \mu\Omega\cdot$cm，一般商业纯Ag在室温电阻率 $\rho=1.61\ \mu\Omega\cdot$cm。在贵金属8个元素中，Au的电阻率是Ag的1.38倍；Pt和Pd的电阻率是Ag的约6.6倍；Rh和Ir是Ag的约3倍；Ru和Os是Ag的4.6和5.7倍。按国际退火Cu导电率的标准（IACS），取高纯退火态Cu的标准导电率为100%，则高纯Ag的标准导电率为108.4%IACS。

Ag的电阻率随温度升高而增大（见表12.2-7）。从低温到熔点（固态），Ag的电阻率呈线性上升趋势；在熔化温度由固态转变为液态，Ag的电阻率增大约1倍；随液态温度升高电阻率继续增大。由Ag的电阻率计算得0～100℃Ag的电阻温度系数 $\alpha_{0-100℃}=4.091\times10^{-3}$/K。

表12.2-7　从低温到高温Ag的电阻率 ρ_t　　$\mu\Omega\cdot$cm

t/℃	ρ_t	t/℃	ρ_t	t/℃	ρ_t	t/℃	ρ_t	t/℃	ρ_t
−272	0.01	0	1.54	400	4.17	900	7.92	1 100	18.2
−223	0.115	100	2.17	500	4.88	961.93（s）	8.40	1 200	19.4
−123	0.728	200	2.82	700	6.25	961.93（L）	16.6	1 300	20.5
−78	1.05	300	3.48	800	7.11	1 000	17.0	1 400	21.0

杂质和溶质对Ag的电阻率有明显影响。图12.2-2示出了某些合金元素对Ag电阻率的影响。就简单金属元素而言，它们对Ag电阻率的影响符合林德（Linde）公式：

$$\Delta\rho/a=A+B\ (Z_i-1)^2 \qquad (12.2\text{-}5)$$

图12.2-2　合金元素对Ag的电阻率 ρ 的影响

$\Delta\rho/a$ 即每1%（摩尔分数）的溶质或杂质元素对Ag所产生的电阻率增值，Z_i 为第 i 个溶质（或杂质）的化合价或族数。可以看出，与Ag同族或相邻族的元素对Ag的电阻率影响较小，在周期表中与Ag相距越远或化合价相差越大的元素对Ag的电阻率影响越大。表12.2-8给出了1%（摩尔分数）添加剂对Ag的电阻率的增值。

2）热电性质　热电效应是热与电过程之间的一种关系，它由载流子热扩散引起并与电子结构和温度密切相关。Ag的绝对热电势（S）与温度呈复杂关系。在0～8 K低温，S 值先增大后降低，在8 K时，$S=0$。在10 K之后，S 值急剧增大，但在70～150 K又呈下降趋势。150 K以后 S 值随温度线性增大。表12.2-9和12.2-10分别列出了Ag的绝对热电势与对Pt热电势。

表12.2-8　1%（摩尔分数）添加剂（M）对Ag的电阻率的增值 $\Delta\rho/a$　　$\mu\Omega\cdot$cm

M	$\Delta\rho/a$	M	$\Delta\rho/a$	M	$\Delta\rho/a$	M	$\Delta\rho/a$	M	$\Delta\rho/a$
Al	1.95	Cd	0.4	Hg	0.8	Pb	4.6	Sn	4.3
As	8.5	Cu	0.1	Mg	0.5	Pd	0.45	Tl	2.2
Au	0.4	Ga	2.35	Mn	1.6	Pt	1.5	Zn	0.6
Bi	7.3	Ge	5.5	Ni	1.1	Sb	7.25		

表12.2-9　Ag的绝对热电势 S　　μV·K^{-1}

T/K	S	T/K	S	T/K	S	T/K	S
10	0.34	250	1.30	500	2.82	900	6.85
50	1.15	273	1.38	600	3.72	1 000	7.96
100	0.73	300	1.51	700	4.72	1 100	9.06
150	0.82	400	2.08	800	5.77	1 200	10.15

表12.2-10　Ag对Pt热电势 ε　　μV

t/℃	ε	t/℃	ε	t/℃	ε	t/℃	ε
−200	−0.21	100	0.74	400	4.57	700	10.75
−100	−0.39	200	1.77	500	6.36	800	13.36
0	0	300	3.05	600	8.41	900	16.20

3）热离子发射性质　元素的热离子发射性质以功函度量，功函即是从表面发射电子所要求的能量，低的功函意味着电子发射容易。Ag的功函值为 6.89×10^{-19} J，与Au功函

值（6.85×10^{-19} J）相当，但明显低于铂族金属的功函值。在不同晶面上功函值显示各相异性，Ag（111）面功函值为 7.61×10^{-19} J，Ag（110）面功函值为（7.4～7.7）$\times10^{-19}$ J。晶面原子堆积密度越高，功函值越大。

4）超导性　Ag是良导体，未见超导性报道。但Ag可以改善钙钛矿结构氧化物超导性能。用熔融加工法制备的YBCO/Ag带，其 $J_c < 10^3$ A/cm²（77 K），添加Ag后，$J_c > 10^4$ A/cm²。50Ag－50（33Ba－17Ln－5Cu）（这里Ln＝Y、Ho、Gd）超导带，经氧化处理后，T_c＝80～85 K。Ag使Sr基0212基带与Bi基2001涂层间形成2212相的反应加速，使 J_c 增大到 10^8 A/cm²（4.2 K）。另外，"Ag管法"与"Ag基带法"是制备实用高温超导材料的重要方法。

1.1.5　银的磁学性质

金属的比磁化率 $\chi_m=\chi_v/\gamma$，这里 χ_v 为体积磁化率，γ 为密度。$\chi_m>0$ 时为顺磁体，$\chi_m<0$ 时为抗磁体。从低温至高温，Ag的磁化率均为负值，属抗磁体。Ag的磁化率随温度升高呈缓慢下降趋势。对于99.999%Ag（质量分数），在295 K和975 K，Ag的 χ_m 值分别为 -0.1807×10^{-6} cm³/g和 -0.1787×10^{-6} cm³/g。

霍尔效应是在置入磁场中的载流金属板上产生横向电场的效应，其霍尔系数 $R_H=1/(C_e q)$，这里 C_e 是载流子浓度，q 是载流子电荷。当电子是主要电荷载体时，R_H 为负值。Ag的霍尔系数为负值，并受磁场与温度的影响。对99.999%Ag（质量分数），在300 K和800 K的 R_H 值分别为 -8.86×10^{-11} m³/C和 -9.66×10^{-11} m³/C。

1.1.6　银的光学性质

Ag对不同波长光的反射率和光学常数（折射率 n，衰减系数 k）示于表12.2-11。在0.32 μm光波长区，Ag的反射率低于10%，但在正常可见光区，Ag的反射率达95%以上，在红外区，反射率高达98%以上。因此，在整个可见光区呈高反射率，这使Ag呈白色。

Ag的光谱发射率（＝1－反射率）很低。在 λ＝0.66 μm，温度1 000～1 200 K，其发射率 $\varepsilon(\lambda)$＝0.05。这个值低于Au和铂族金属。

表12.2-11　Ag在室温及不同波长下的反射率和光学常数（折射率 n，衰减系数 k）

λ/nm	n	k	R/%	λ/nm	n	k	R/%	λ/nm	n	k	R/%
0.274	1.27	1.33	26.6	2.0	0.68	13.6	98.6	8.0	7.86	50.9	98.8
0.300	1.56	1.01	17.6	3.0	1.38	20.3	98.7	9.0	9.36	56.0	98.8
0.350	0.119	1.23	82.7	4.0	2.34	26.9	98.7	10.0	10.8	60.7	98.9
0.400	0.082	2.03	93.8	5.0	3.52	33.2	98.7	11.0	12.0	64.8	98.9
0.500	0.103	3.05	96.3	6.0	4.87	39.4	98.7	12.0	12.8	67.8	98.9
1.0	0.25	6.81	97.7	7.0	6.31	45.3	98.8				

1.1.7　银的力学性质

1）弹性模量　Ag在室温的弹性模量 E＝82 GPa，高于Au的弹性模量（79 GPa）相当。单晶体弹性模量呈各向异性，在原子最密排的<111>方向上最大。Ag在<111>、<110>和<100>方向上弹性模量分别为115、81.3和43.5 GPa。Ag的弹性常数 C_{11}＝124.0、C_{12}＝93.4、C_{44}＝46.1 GPa（20℃）。Ag的弹性模量与弹性常数随温度升高而降低。在900℃，Ag的弹性模量约为40 GPa。

2）强度与硬度　退火态商业纯银（质量分数99.9%）的硬度约25HV，抗拉强度 σ_b＝150 MPa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$＝20～25 MPa，伸长率 δ＝40%～50%，断面收缩率 ψ＝80%～95%。冷变形、退火温度和Ag的纯度对Ag的强度性质都有影响，其变化趋势见图12.2-3和图12.2-4。

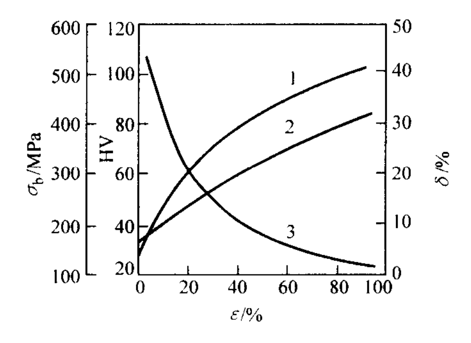


图12.2-3　冷变形商业纯银的力学性能

1—HV；2—σ_b；3—δ

3）深冲特性　冷变形Ag的杯突深度随变形量增大而降低，当冷变形量 ε＝80%时，杯突深度低于4 mm。退火又使杯突深度增大，完全退火态纯银在室温杯突深度达到8 mm以上（见图12.2-5）。

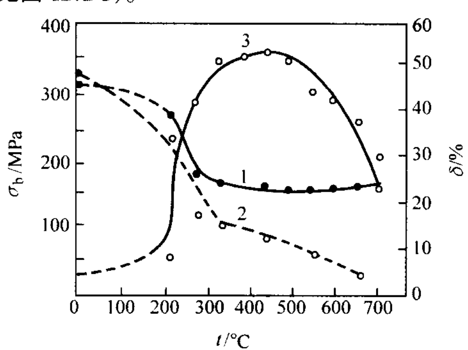


图12.2-4　退火温度对Ag（质量分数%）的室温强度与伸长率的影响

1—σ_b（99.9%Ag）；2—σ_b（99.99%Ag）；3—δ（99.9%Ag）

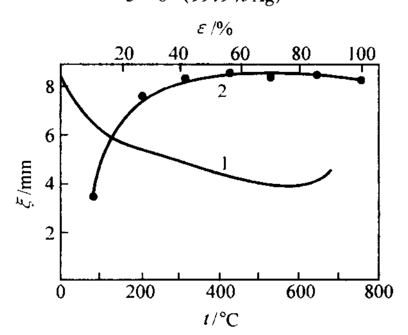


图12.2-5　商业纯Ag杯突深度

1—冷变形态；2—退火态

4）合金元素的影响　简单金属溶质如Cd、In、Sn等降低Ag的弹性模量，摩尔分数的溶质所造成弹性模量降低（dE/dC）可表示为：

$$dE/dC = A + \alpha\ (\Delta Z)^2 \qquad (12.2\text{-}6)$$

式中，C为溶质摩尔分数；ΔZ为化合价或族数差；A、α为取负值的常数。过渡金属（如Pd）增大Ag的弹性模量且正偏离线性关系。一般地说，降低（增高）Ag熔点的元素也降低（增大）它的弹性模量，即$dE/dC \propto dT_m/dC$（T_m，熔点，K），这是因为弹性模量是与内聚力与键合特性有关的参数。

合金元素增大Ag的强度性质，图12.2-6示出了某些合金元素对Ag硬度的影响。溶质的固溶强化效应取决于溶质元素相对于Ag的原子数目和相对原子尺寸差。碱与碱土金属有相对低的原子量，显示了高的强化效应，正如图12.2-6中Mg的强化。此外，稀土金属、Zr、Cu等也有高的强化效应。退火态商业纯Ag的力学性能列于表12.2-12。

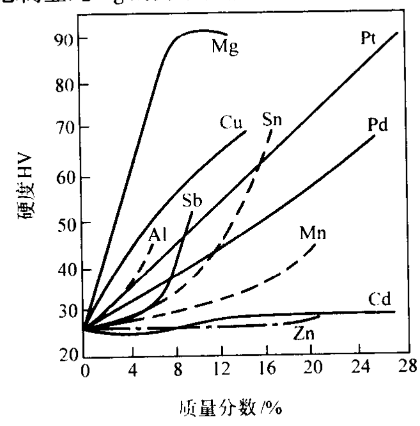


图12.2-6　合金元素对Ag的硬度的影响

表12.2-12　99.95%Ag（质量分数）（退火态）的基本力学性能

性能	数值	性能	数值
密度 γ/g·cm^{-3}	10.49	面积收缩率 ψ/%	80～95
原子体积（20℃）/cm^3·mol^{-1}	10.27	弹性模量 E/GPa	82
硬度 HV	25	切变模量 G/GPa	28
屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	20～25	泊松比	0.38
抗拉强度 σ_b/MPa	140～160	压缩模量 B/GPa	101.8
伸长率/%	～50	堆垛层错能/10^{-7}J·cm^2	22

1.1.8　回复与再结晶

1）回复　冷变形高纯Ag的力学性能是不稳定的，图12.2-7显示了冷变形50%和70%的高纯Ag在22～80℃时效过程中的回复软化。冷变形程度越大和时效温度越高，回复软化越快。在22～50℃温区内，冷变形$\varepsilon = 90\%$的高纯Ag的回复激活能约20 kJ/mol。

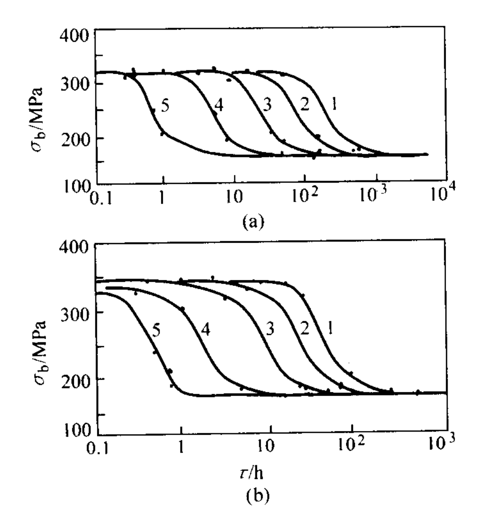


图12.2-7　冷变形$\varepsilon = 50\%$（a）和$\varepsilon = 70\%$（b）的99.999%Ag（质量分数）的回复软化

1—22℃；2—30℃；3—40℃；4—60℃；5—80℃

2）再结晶　Ag的回复软化与其低的再结晶温度有关。图12.2-8示出了不同纯度Ag经不同冷变形后的再结晶温度图。纯度越高和冷变形量越大，Ag的再结晶温度越低。经冷变形90%的99.999%Ag（质量分数）的再结晶温度仅64℃，其再结晶激活能$Q_r = 70$ kJ/mol。表12.2-13列出了某些合金元素对高纯Ag再结晶温度的影响。

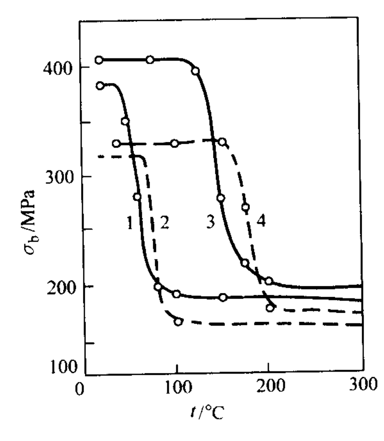


图12.2-8　Ag的再结温度与其纯度（质量分数）和冷变形量的关系

1—99.999% Ag，$\varepsilon = 90$；2—99.999%，$\varepsilon = 50\%$；3—99.99% Ag，$\varepsilon = 90\%$；4—99.99% Ag，$\varepsilon = 50\%$

表12.2-13　某些合金元素对Ag再结晶温度T_r的影响

M	质量分数/%	T_r/℃	M	质量分数/%	T_r/℃	M	质量分数/%	T_r/℃
Ag	99.999	～70	Ce	0.002 1	102	Pd	0.1	112
Al	0.2	190	Eu	0.001 6	85	Zn	0.119	145
Au	0.2	112	Gd	0.002	72	Au、Cu	0.2Au、0.04Cu	170
Cu	微量	90	Fe	0.035	110	Cu、Fe	0.04Cu、0.1Fe	150
Cu	0.05	175	Ni	0.1	137	Au、Cu、Fe	均微量	95
Cu	0.3	230	Pb	0.059	145			

1.2 银的化学性质

1.2.1 银的化合价

Ag的电子组态为$4d^{10}5s^1$，其4d与5s亚层能量接近。因此，外层s电子与次层d电子均可参与化学反应。Ag的常见化合价通常取+1价，此外还可以取+2价和+3价。Ag的基本化合价与化学参数列于表12.2-14中。

表12.2-14 Ag的基本化学性质

性质	数据	性质	数据
价电子	5s	标准氧化势（V）：$Ag - e \rightarrow Ag^+$	0.799
化合价	1，2，3	$Ag - 2e \rightarrow Ag^{2+}$	1.393
熵（298 K）/J·mol⁻¹·K⁻¹	42.55	$Ag^+ - 2 \rightarrow Ag^{2+}$	1.987
电负性（Pauling）	1.9	第一电离能/kJ·mol⁻¹	731
离子半径/nm Ag^+	0.126	第二电离能/kJ·mol⁻¹	2 074
Ag^{2+}	0.097	第三电离能/kJ·mol⁻¹	3 361
电子亲和能/kJ·mol⁻¹	125.7	第四电离能/kJ·mol⁻¹	5 020

1.2.2 Ag的化合物

表12.2-15列出了在Ag的化合物中Ag的氧化价态和基本几何构型。

表12.2-15 Ag的氧化态和几何构型

氧化态	配位数	几何构型	示例
Ag(Ⅰ)	2	直线形	$[Ag(CN)_2]^-$，$[Ag(NH_3)_2]^+$，AgSCN
	3	三角形	$[Ag(PR_3)_3]^+$，$[Ag(SR_2)_3]^+$
	4	四面体	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$，$[Ag(PPh_3)_4]^+$，ClO_4^-
	6	八面体	AgF，AgCl，AgBr（NaCl型结构）
Ag(Ⅱ)	4	四面体	$[AgPy_4]^{2+}$
	6	畸变八面体	Ag（2，6－吡啶二羧酸盐）·H_2O
Ag(Ⅲ)	4	四面体	$[AgF_4]^-$，$[Ag(ebg)_2]^{3+}$
	6	八面体	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$，$[AgF_6]^{3-}$

Ag^+离子在水溶液中稳定并溶剂化，但在盐中无水合离子。常见的Ag（Ⅰ）盐中，$AgNO_3$、$AgClO_3$和$AgClO_4$是水溶性的，Ag_2SO_4微溶于水，AgCl、AgBr、AgI、Ag_2CO_3、Ag_2S、AgCN和AgSCN则不溶于水。银的有机化合物都是Ag (Ⅰ)化合物。Ag (Ⅱ) 和Ag (Ⅲ) 化合物对水不稳定，只能以难溶化合物或配合物形式存在。Ag (Ⅱ) 的二元化合物仅有Ag_2F，但可形成许多配合物。AgO实际是Ag (Ⅰ) Ag (Ⅲ) O_2，其晶格中含有Ag（Ⅰ）和Ag（Ⅲ）两种价态。

表12.2-16列出了卤化银性能的比较。从AgF到AgI，由于溴和碘离子的变形性增大，化合物的颜色由白色（AgF）转变为淡黄色（AgBr）和黄色（AgI）；晶格结构也由NaCl离子键转变为ZnS（AgI）共价键；在水中的溶解度逐渐降低；而在卤络离子中，以$[AgI_2]^-$最稳定，其次是$[AgCl_2]^-$和$[AgBr_2]^-$，最不稳定的是$[AgF_2]^-$。

表12.2-16 卤化银的结构与性能比较

卤化银	AgF	AgCl	AgBr	AgI
相对分子质量	126.88	143.34	187.80	234.80
颜色	白	白	淡黄	黄
熔点/℃	435	455	432	552
在水中溶解度（20℃）/g·（100 mL）⁻¹	182（15.5℃）	1.5×10^{-4}	8.4×10^{-6}	3×10^{-7}（30℃）
密度/g·cm⁻³	5.852（15.5℃）	5.56（20℃）	6.47（25℃）	5.67（30℃）
晶格类型	NaCl	NaCl	NaCl	ZnS
晶格常数/nm	—	0.554	0.576 8	—
离子半径/nm	0.262	0.307	0.321	0.342
共价半径/nm	0.225	0.252	0.264	0.281
键性	离子	离子	离子	共价
水合物（水分子数）	1.2	—	—	—

1.2.3 银的腐蚀与晦暗特性

1）Ag的抗腐蚀性 在室温标准离子溶液中，Ag的标准电位为0.8 V，这个值远高于Cu（0.52 V）而与Hg（0.85 V）相当，仅低于Pt（1.2 V）和Au（1.68 V）。当Ag与任何其他金属之间建立起电池偶时，除Hg、Pt和Au外，Ag都将是阴极并因此不受腐蚀。当Ag与那些在其表面形成保护膜的金属（如Al、Cr、不锈钢等）间形成电池偶时，Ag是电位阳极但其电位差很小，Ag仅受轻度腐蚀。Ag在大气中不被氧化，不受干燥干净大气的腐蚀。Ag能耐弱酸和大多数有机化合物的腐蚀，但易溶于硝酸和热浓硫酸，易被包括盐酸在内的氢卤酸、氰化物溶液、硫和硫化物、汞与汞化物腐蚀。表12.2-17列出了某些介质对Ag腐蚀性能的评价。

表12.2-17 某些介质对Ag腐蚀性能的评价

腐蚀等级[①]	A	B	C	D
腐蚀介质	有机酸	稀硝酸、酒精	浓硫酸（18℃）	浓硫酸（>100℃）
	氨溶液		盐酸（18℃）	沸王水
	NaOH溶液		王水（18℃）	Hg
	熔融NaOH		硝酸（0.1 N）	硝酸（100℃）
	熔融 Na_2O_2		氢氰酸（18℃）	盐酸（100℃）
	熔融 Na_2CO_3		磷酸（40%）	发烟硝酸
				熔融硝酸钠
				熔融硫酸钠

① 腐蚀等级：A—不腐蚀；B—轻度腐蚀；C—明显腐蚀；D—严重腐蚀。

2）Ag的晦暗 Ag在大气中易变晦暗，其主要原因是在大气中存在的微量 H_2S、SO_2 等硫化物使Ag表面形成 Ag_2S 晦暗膜或 Ag_2S 与 $AgSO_4$ 混合物膜，这使Ag失去光泽并使接触电阻增高。可采用涂层与合金化的方法防止Ag的晦暗。在涂层法中，镀铑和镀金既可以保护Ag不晦暗，又赋予Ag漂亮颜色与外观，而其他涂层不仅损害Ag的外观，而且影响它的接触电阻。在合金化法中，很难发现一种贱金属元素既可减轻Ag的晦暗而它本身又不氧化，只有Pd、Pt和Au添加剂可在一定程度上减轻Ag的晦暗。如当Pd含量超过30%时，Ag-Pd合金便具有抗晦暗性，是最适当的抗硫化腐蚀的材料。

1.2.4 Ag的催化性质

在许多氧化反应中，Ag显示了优良催化活性。Ag催化剂可用于乙烯化氧合成、乙二醛合成、甲醛合成和其他许多有机反应中。Ag可以各种形式用做催化剂，主要有：①Ag/载体催化剂，适宜的载体材料有 $\alpha-Al_2O_3$（$\gamma-Al_2O_3$ 无催化活性）、SiO_2、MgO、沸石、硅藻土、锆硅氧化物、镁铝氧化物、莫来石、活性炭、铝矾土、膨润土和磁铁矿等，载体中Ag含量一般为5%～12%（质量分数）；②Ag合金/载体催化剂，如Ag-Ca、Ag-Be等合金；③拉内银（Raney-Silver），通常将Ag与20%～60%Al（质量分数）、Zn、Ca、Mg、Sb、Ba等元素合金化制成脆性合金，然后粉碎制成微细粉末，这样制备的拉内银对乙烯氧化反应具有很高的转换效率；④Ag薄膜；⑤Ag单晶，试验证明，Ag（110）单晶表面对乙烯氧化反应的催化活性（乙烯化氧的形成速率）比 Ag/SiO_2 载体催化剂高几百倍；⑥Ag催化剂也可以做成筛网状，Ag网在安装使用之前必须作活化处理以提高Ag的催化活性；⑦Ag晶体也可用作催化剂，可用电解法制备0.5～2 mm晶粒尺寸的Ag晶体。无论筛网状、晶体状和载体式Ag催化剂，其催化效率主要取决于Ag的纯度。

1.2.5 电化学迁移

在电化学反应中，Ag从阳极迁移并在阴极形成树枝状晶体沉淀物。这种迁移特性容易造成无规则的通电与断电，这对Ag作为电接触材料或其他电路材料使用极为不利，因为容易造成电路短路。

2 银的主要二元合金

2.1 银的主要合金化元素

Ag的基本合金化元素应是在Ag中具有大的固溶度和小的脆化倾向的元素，如Li、Mg、Cu、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Sn、Pd、Pt、Mn等。这些元素在Ag中固溶度大于10%（摩尔分数），且除Cu、Sn、Ga之外，其余元素的固溶度都大于20%（摩尔分数）。这些元素中，Cu、Au、Pd、Pt、Mn、Mg等是最常用合金化元素。另外，作为Ag合金钎料，Zn、Cd、Sn、In、Ga则是常用合金化元素。这些合金元素与Ag形成连续固溶体（Au、Pd）、共晶系（Cu、Mg）、简单包晶系（Zn、Cd、Hg、Pt、Mn）以及富Ag端为包晶而另一端为共晶的合金系（Li、Al、Ga、In、Sn）。

2.2 Ag-Au合金

Ag-Au合金液相线与固相线之间间距很小，最大间距仅2℃。固相线下为连续固溶体，但在很宽成分范围内已观察到短程有序。

Ag-Au合金性质呈典型固溶体特征，即随着溶质Au加入，其物理性质平滑地增高或降低，达到约50%～60%Au浓度时，合金的电阻率、弹性模量、抗拉强度和硬度等性能达到最高值，而电阻温度系数和伸长率等性能则达到最低值。Au浓度继续增高，这些性能又平滑地降低或增高。某些Ag-Au合金性能列于表12.2-18。

表12.2-18 某些Ag-Au合金的主要物理性能（退火态）

合金成分（质量分数）/%	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	硬度 HV	强度 /MPa	电阻率 $/\mu\Omega\cdot cm$	电阻温度系数 $/10^{-4}K^{-1}$
Ag-10Au	11.0	24	150	3.6	4.5
Ag-20Au	12.1	26	190	6.0	2.5
Ag-40Au	13.2	30	230	8.5	1.5
Ag-60Au	14.3	34	260	11.0	1.0
Ag-75Au	15.95	29	180	9.9	2.0

Ag-Au合金具有良好导电、导热和耐蚀性，低而稳定的接触电阻，是优良轻载荷电接触材料，也用作饰品材料与钎料。典型的Ag基合金有Ag-10%Au（质量分数），应用更多的是以Au为基的Au-Ag合金。Ag-Au合金可通过第三组元或多组元强化，其中最常用合金化元素为Cu。

2.3 Ag-Cd（CdO）合金

Ag-Cd合金形成复杂的包晶反应相图，但在富Ag端形成广阔固溶体，Cd在Ag中最大固溶度达到42.2%Cd（摩尔分数）。在合金系中形成由β、γ和ε电子化合物为基体的中间固溶体相区。Ag在Cd中的固溶度较小，在100℃约为3%Ag（摩尔分数）。

含10%～20%Cd（质量分数）的Ag合金具有良好的导电性与导热性，其电阻率 $\rho=2.5\sim6.0\ \mu\Omega\cdot cm$，其值随Cd含量增加而增大，电阻温度系数 $\alpha_\rho=(1.0\sim2.2)\times10^{-3}/K$，

热导率 $\lambda \approx 1.0$ W/（cm·K）。

Ag-Cd 是非常重要的商业合金，主要用于低压电器中做中、轻载荷电接触材料。在电接触过程中焦耳热作用下，Cd 形成 CdO 并分解为氧与镉蒸气，具有灭弧作用。添加少量 Fe、Ni 等元素可进一步改善合金性能。以 Ag 为基的 Ag-Cd 合金和以 Cd 为基的 Cd-Ag 合金都是良好中温与低温钎料，添加 Zn 可降低熔点。Ag-Cd 合金也是核反应堆中子吸收材料。

Ag-CdO 合金通常采用 Ag-Cd 合金内氧化形成，其内氧化系数与氧分压的关系见图 12.2-9，图中斜线区为在元素氧中的内氧化。Ag-CdO 还可以通过共沉淀法、粉末冶金法制备。它是中、大功率电接触材料中应用最广和历史最悠久的电接触合金，一般含 8%～15%CdO（质量分数）。这种材料导电性好（电阻率 $\rho = 1.8 \sim 2.4\ \mu\Omega\cdot$cm，温度系数 $\alpha_\rho = (3.4 \sim 3.6) \times 10^{-3}$/K）、导热性好（$\lambda \approx 3.7$ W/（cm·K））、抗电弧浸蚀与抗熔焊性好，接触电阻低而稳定，有灭弧作用，加工性好。某些 Ag-Cd 和 Ag-CdO 合金的性能列于表 12.2-19。

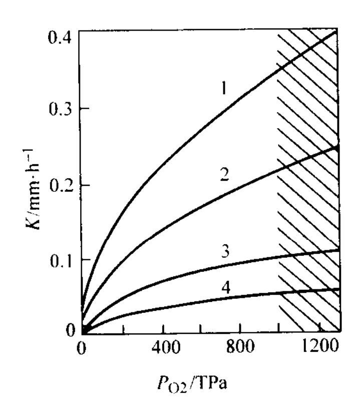


图 12.2-9　Ag-Cd 合金的内氧化系数 K 与氧分压和 Cd 含量的关系

1—Ag-1Cd；2—Ag-2Cd；3—Ag-5Cd；4—Ag-10Cd（质量分数）

表 12.2-19　某些 Ag-Cd 和 Ag-CdO 合金的主要物理性能（退火态）

合金成分（质量分数）/%	密度 /g·cm⁻³	硬度 HV	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10⁻³K⁻¹	导热系数 /W·cm⁻¹·K⁻¹
Ag-14Cd	10.4	35	2.9	2.1	—
Ag-16Cd	10.3	55	4.0	1.5	
Ag-17Cd	10.2	58	4.8	—	1.0
Ag-18Cd	10.1	65	5.7	—	—
Ag-20Cd	10.1	70	5.8	—	1.0
Ag-5CdO	10.5	56	1.8	3.4	—
Ag-8CdO	10.4	60	2.1	—	3.7
Ag-10CdO	10.3	70	2.1	3.5	3.7
Ag-12CdO	10.2	80	2.2	—	3.6
Ag-15CdO	10.1	85	2.4	3.6	3.5

Ag-Cd 和 Ag-CdO 合金的缺点是 Cd 与 CdO 蒸气对人体有害。为了克服这些缺点，许多其他的 Ag-金属氧化物电接触材料被研究和使用以代替 Ag-CdO 合金，其中性能较好的材料有 $Ag-SnO_2$ $Ag-SnO_2-Bi_2O_3$ $Ag-SnO_2-In_2O_3$ $Ag-SnO_2-In_2O_3-NiO$ 等，细节请参见第 7 章。

2.4　Ag-Cu 合金

Ag-Cu 是由两个边端固溶体形成的简单共晶系。在共晶温度（780℃），Cu 在 Ag 中固溶度为 14.1%Cu（摩尔分数），Ag 在 Cu 中固溶度为 4.9%Ag（摩尔分数）。因此，Ag-Cu 合金的物理性质在富 Ag 和富 Cu 两端呈固溶体特性，而在两相区内呈机械混合物特性。另一方面，固溶度曲线随温度降低而迅速下降，在室温，Ag 与 Cu 相互固溶度非常小，这使富 Ag 与富 Cu 合金都有明显的时效硬化效应（见图 12.2-10）。Cu 是 Ag 的有效强化元素，但使 Ag 的导电（热）率和熔点降低。单相 Ag（Cu）固溶体有较高耐腐蚀性，但（Ag）+（Cu）两相合金耐腐蚀性变差。

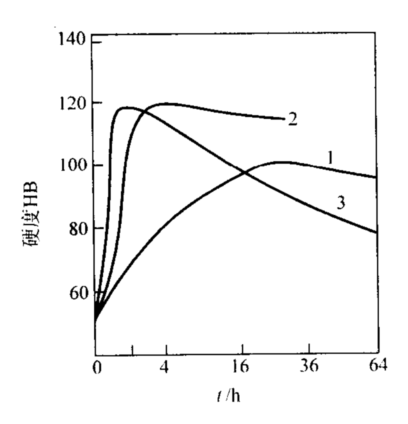


图 12.2-10　Ag-6.5%Cu（质量分数）合金的时效硬化

1—200℃；2—250℃；3—300℃

Ag-Cu 合金是应用最广泛的合金。含 5%～25%Cu（质量分数）的 Ag-Cu 合金具有良好导电性（电阻率 $\rho = 1.8 \sim 2.2\ \mu\Omega\cdot$cm，电阻温度系数 $\alpha_\rho = 3.5 \times 10^{-3}$/K）和导热性（$\lambda \approx 3.35$ W/（cm·K），退火态抗拉强度 240～320 MPa，硬度 55～90HV（见表 12.2-20），主要用作电接触材料。含 7.5%、25%、28%、50%和 55%Cu（质量分数）等 Ag-Cu 合金具有良好流动性、浸润性与低的蒸气压，是优良的电真空钎焊钎料，其中应用最广的是 Ag-28%Cu（质量分数）合金。Ag-Cu 合金也是饰品与硬币材料。另外，Ag-Cu 合金也是构成许多重要三元和多元合金的基础合金。

表 12.2-20　某些 Ag-Cu 合金的主要物理性能（退火态）

合金成分（质量分数）/%	密度 /g·cm⁻³	硬度 HV	强度 /MPa	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数/10⁻³·K⁻¹	热导率 /W·cm⁻¹·K⁻¹	伸长率 /%
Ag-5Cu	10.4	55	240	1.8	3.5	3.35	43
Ag-10Cu	10.2	60	270	1.9	3.5	3.35	35
Ag-15Cu	10.2	72	290	2.1	—	3.35	35
Ag-20Cu	10.1	85	310	2.1	—	3.30	35
Ag-25Cu	10	90	320	2.1	—	—	33
Ag-28Cu	9.9	92	—	2.2	—	—	—
Ag-50Cu	9.7	95	—	2.2	—	3.14	—

2.5　Ag-Ni（Fe）合金

在液态，Ni 在 Ag 中仅有限溶解，在约 3%～97%Ni（摩尔分数）广阔区域内，Ag-Ni 为偏晶系。Ni 在 Ag 中固溶度很小，在 900℃、600℃ 和 400℃，其值分别为 0.102%、0.026%和 0.012%Ni（质量分数）。在室温，Ag-Ni 合金为 Ag + Ni 机械混合物，通常以粉末冶金或包复复合方法制备。

某些 Ag-Ni 合金的物理性能列于表 12.2-21。

表 12.2-21 退火态 Ag-Ni 和 Ag-Fe 合金的物理性能

合金成分（质量分数）/%	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HB	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}
Ag-0.1Ni	10.5	37	1.8	3.5	—
Ag-10Ni	10.1	50	1.8	3.5	—
Ag-20Ni	9.9	60	2.1	3.5	3.1
Ag-30Ni	9.7	65	2.4	3.4	—
Ag-40Ni	9.5	70	2.7	2.9	—
Ag-50Ni	9.25	75	4.3	—	2.9
Ag-7Fe	10	68	2.2	3.5	—
Ag-10Fe	9.8	70	2.2	3.5	—

常用的 Ag-Ni 合金含 10% ~ 40% Ni（质量分数），具有良好导电导热性、高强度和高耐磨性以及良好抗电弧浸蚀性能，主要用作电接触材料，常与 Ag-CdO、Ag-C 电触头相匹配使用，广泛用于低压电器中。

Ag-Fe 系具有比 Ag-Ni 更广阔的偏晶反应区，Fe 在液态与固态 Ag 中溶解度极小。工业上常用 Ag-7% Fe 和 Ag-10% Fe（质量分数）合金作电接触材料，它们具有低接触电阻和长的使用寿命，其主要物理性能列于表 12.2-21。

2.6 Ag-Pt（Pd）合金

Ag-Pt 为简单包晶系，包晶反应温度 1 186℃，包晶点 Pt 的浓度为 42.9% Pt（摩尔分数），它也是 Pt 在 Ag 中最大固溶度。Ag 在 Pt 中最大固溶度为 12.5% Ag（摩尔分数）。随着温度降低，相互固溶度降低，因而具有时效硬化效应。中间广大相区为(Pt) + (Ag)两相区。

Pt 加入 Ag 或 Ag 加入 Pt 提高合金强度与电阻率。退火态合金的强度高于高温淬火态，电阻率则相反，这与退火过程中固溶体相分解有关。富 Ag 的 Ag-Pt 合金具有良好的导电性与耐蚀性，接触电阻低而稳定，是良好电接触材料，主要合金为含 5% ~ 20% Pt（质量分数）的 Ag-Pt 合金，其主要物理性能是电阻率 ρ = 3.8 ~ 10 μΩ·cm；热导率 $\lambda \approx$ 3.7 W/（cm·K）；硬度（退火态）33 ~ 55 HV（见表 12.2-22）。含 15% ~ 25% Ag（质量分数）的 Pt-Ag 合金具有高弹性和高强度、低弹性后效、高耐蚀和无磁性，是优良的弹性材料，其综合性能优于青铜类弹性材料（参见第 17 章）。在 Pt-Ag 合金中添加 Pd，可以减小液-固相线温度间隔和结晶偏析，明显地改善合金的加工性能。

表 12.2-22 Ag-Pt 合金的主要物理性能

合金成分（质量分数）/%	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电阻率 /μΩ·cm	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}
Ag-5Pt	980	10.7	33	3.8	2.2
Ag-10Pt	1 020	11	40	5.8	1.4
Ag-12Pt	1 040	11.2	45	6.0	1.2
Ag-20Pt	1 080	11.8	55	10.1	0.9

Ag-Pd 合金为连续固溶体。Pd 加入 Ag 中可以增加 Ag 的抗硫化抗晦暗能力，因而可以降低 Ag 合金的接触电阻。含 5% ~ 50% Pd（质量分数）的 Ag-Pd 合金的主要性能为：电阻率 ρ = 3.8 ~ 31 μΩ·cm；电阻温度系数 α =（9.5 ~ 2.7）× 10^{-4}/K，热导率 = 2.2 ~ 0.2 W/（cm·K）；硬度 = 26 ~ 42 HB；抗拉强度 σ_b = 200 ~ 300 MPa（见表 12.2-23）。Ag-Pd 合金用作电接触材料、精密电阻材料、电阻应变材料、导电浆料和焊料。含 20% ~ 30% Ag（质量分数）的 Pd-Ag 合金还用作高纯氢净化材料，细节参见第 4 章。

表 12.2-23 退火态 Ag-Pd 合金的主要物理性能

合金成分（质量分数）/%	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HB	强度 /MPa	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}
Ag-5Pd	980 ~ 1 020	10.5	26	200	3.8	—	2.2
Ag-10Pd	1 000 ~ 1 060	10.6	30	220	5.9	0.94	1.42
Ag-20Pd	1 070 ~ 1 150	10.7	35	250	10.2	0.58	0.92
Ag-30Pd	1 160 ~ 1 230	10.8	36	270	16.0	0.43	0.60
Ag-40Pd	1 230 ~ 1 285	11.1	40	280	23.0	0.40	0.46
Ag-50Pd	1 290 ~ 1 340	11.3	42	310	31.0	0.27	0.35
Ag-60Pd	1 330 ~ 1 390	11.4	52	390	42.0	0.025	0.30

2.7 Ag-W（Mo）合金

Ag 和 W（或 Mo）在液态和固态都不互溶。Ag-W 和 Ag-Mo 合金可采用粉末冶金或多孔 W（Mo）渗 Ag 的方法制备。工业用 Ag-W 和 Ag-Mo 合金一般含 30% ~ 80% W（Mo）（质量分数）（见表 12.2-24 和表 12.2-25），它们具有高硬度（退火态硬度 60 ~ 180HV）、较低的电阻率（ρ = 2.3 ~ 5.6 μΩ·cm）、较高的热导率（$\lambda \approx$ 3.3 ~ 2.2 W/（cm·K））、良好的抗电弧浸蚀和抗熔焊能力，但其接触电阻大，延展性差。主要用作低功率和大电流开关的电接触材料。

表 12.2-24 Ag-W 合金的主要物理性能

合金成分（质量分数）/%	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电阻率 /μΩ·cm	电导率 (IACS) /%	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}
Ag-30W	12.2	60	2.3	81	3.27
Ag-40W	12.6	75	2.8	70	2.90
Ag-50W	13.4	90	3.2	68	2.82
Ag-60W	14.2	100	3.4	55	2.76
Ag-70W	15.1	120	4.00	50	2.55
Ag-80W	16.2	150	4.4	45	2.39
Ag-90W	17	180	5.6	40	2.22

2.8 Ag-C 合金

碳（C）在液态 Ag 与固态 Ag 中的溶解度很小。据测定，

在1 600℃、1 735℃和1 940℃，碳在Ag中的固溶度分别为0.001 2%、0.002 2%和0.002 5%C（质量分数）。在液态Ag-C合金冷却时，溶解于Ag中的C以石墨状态析出。

表12.2-25 Ag-Mo合金的主要物理性能

合金成分（质量分数）/%	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HB	电阻率 /μΩ·cm	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}
Ag-30Mo	10.5	76	2.0	3.35
Ag-40Mo	10.47	95	2.2	3.10
Ag-50Mo	10.44	124	2.4	2.81
Ag-60Mo	10.4	127	2.73	2.39
Ag-65Mo	10.4	146	2.87	—
Ag-70Mo	10.4	165	3.04	—
Ag-75Mo	10.38	180	3.4	2.39

Ag-C合金实际上是Ag与C的复合材料，炭以颗粒、连续纤维和短切纤维形态弥散分布在Ag基体中，构成炭颗粒或碳纤维增强的银基Ag-C复合材料。根据力学性能的不同，碳纤维可分为普通型（强度>1 960 MPa，弹性模量>1 960 MPa，伸长率1.0%～1.5%）、高强度型（强度>2 450 MPa，弹性模量>2 160 MPa，伸长率1.0%～1.5%）和高模量型（强度>1 960 MPa，弹性模量>3 430 MPa，伸长率0.5%～0.9%）。同时，碳纤维还具有耐疲劳、耐高温、耐化学腐蚀、抗氧化以及密度小和导电性优良等优点。因此，碳纤维是Ag的优良增强剂而不损害Ag的导电性。Ag-C复合材料常用作电接触材料，它们具有良好的导电导热性和低而稳定的接触电阻，良好的室温与高温强度性质，优良的润滑性和耐磨性，良好的抗熔焊性以及耐烧蚀性等优点。它们的缺点是延展性较差，Ag与C之间的浸润性较差。Ag-C颗粒复合材料最适合于用作中等电流的滑动电接触材料，如电阻器的滑动部分、小型转子电刷、各种继电器、电路保护开关以及航空电器接点等。Ag-碳纤维复合材料是新一代的电接触材料和大电流密度的电刷材料，电流密度可达500 A/cm^2，用于惯性电机和武器系统。

Ag-C颗粒复合材料一般含2%～5%C（质量分数），但也有合金含碳质量分数高达50%。Ag-C颗粒复合材料通常采用粉末冶金方法制备。Ag-C纤维复合材料是将碳纤维与银粉混合或将碳纤维按一定方式排列在Ag基体中经热压和挤压形成复合材料。为了克服Ag与碳纤维浸润性差的问题，碳纤维可预镀银。某些Ag-C合金的性能列于表12.2-26。

表12.2-26 某些Ag-C合金的物理性能

w_C/%	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}
0.5	10.2	30	1.8	3.9
1.0	10.1	40	2.0	3.9
2.0	9.5	40	2.1	3.9
3.0	9.1	40	2.1	—
5.0	8.5	60	2.75	—

2.9 Ag-RE合金

富Ag的Ag-RE合金为共晶合金，共晶反应为L=（Ag）+Ag_xRE。在共晶温度RE金属在Ag中固溶度和最富Ag的化合物Ag_xRE列于表12.2-27中。

表12.2-27 RE在Ag中最大固溶度$x_{RE,max}$（摩尔分数）和第一富Ag化合物（Ag_xRE）

RE	$x_{RE,max}$/%	Ag_xRE	RE	$x_{RE,max}$/%	Ag_xRE	RE	$x_{RE,max}$/%	Ag_xRE
Sc	10.4	Ag_4Sc	Pm	0.2	$Ag_{51}Pm_{14}$	Ho	1.6	$Ag_{51}Ho_{14}$
Y	1.31	$Ag_{51}Y_{14}$	Sm	1.0	$Ag_{51}Sm_{14}$	Er	3.6	$Ag_{51}Er_{14}$
La	0.05	Ag_5La	Eu	0	Ag_5Eu	Tm	4.75	$Ag_{51}Tm_{14}$
Ce	0.05	Ag_4Ce	Gd	0.95	$Ag_{51}Gd_{14}$	Yb	1.92	Ag_9Yb_2
Pr	0.065	Ag_5Pr	Tb	1.1	$Ag_{51}Tb_{14}$	Lu	5.8	Ag_4Lu
Nd	0.2	$Ag_{51}Nd_{14}$	Dy	1.3	$Ag_{51}Dy_{14}$			

稀土金属具有大的原子半径，其与Ag的相对原子半径差介于13.9%（Sc）和41.8%（Eu）之间。随着相对原子半径差值减小，或者说随着镧系收缩增大，稀土金属在Ag中固溶度增大。大的原子半径差使稀土溶质可明显增大Ag的晶格常数、细化晶体尺寸、抑制回复软化、提高再结晶温度、提高强度与硬度、增大电阻率和降低电阻温度系数。稀土金属对Ag与Ag合金有明显强化效应，其强化机制包括：①固溶强化，其强化效应仅次于碱与碱土金属对Ag的强化；②沉淀强化，其沉淀强化相列于表12.2-27中；③细晶粒强化；④稀土氧化物弥散强化，通过Ag-RE合金内氧化或通过Ag与RE_xO_y粉末冶金法可制备稀土氧化物增强的弥散强化Ag合金。

大的原子半径差使Ag-RE合金中RE倾向于枝晶偏析和晶界偏析，高浓度RE添加剂使Ag合金出现脆化倾向。因此，稀土添加剂一般以微量或稀浓度加入到Ag或Ag合金中。这样的Ag-RE合金可用作高强度导电材料、抗自软化材料、电接触材料等。

3 银的主要三元与多元合金

3.1 Ag-Au-Cu合金

参见第3章。

3.2 Ag-Au-Pd合金

Ag-Au-Pd系由三个连续固溶体组成，故亦为连续固溶体，其固相面与液相面很接近。因Au-Pd系在低温区存在有序相，故在三元合金中靠近Au-Pd边的某些成分区可以出现有序相，并导致相应成分的合金的物理性能发生变化。

富Ag与富Au的三元合金的电阻率较低，一般在5～15 μΩ·cm以内，富Pd合金电阻率较高，达25 μΩ·cm以上。含约30%～40%Ag和0～10%Au（质量分数）的富Pd合金的电阻率可达42 μΩ·cm最高值，含44%Ag（质量分数）的三元合金的电阻温度系数$\alpha_{0-100℃}$可达2×10^{-5}/K最小值。所有合金都是软而延性的，三元合金的硬度从Ag-Pd基向Au-Pd基到Ag-Au基合金逐渐减小，含70%Pd（质量分数）

的三元合金可达 90 HV 以上最高硬度。含 Au 高于 50%的合金具有广泛的抗腐蚀性。含 2% ~ 40% Ag、1% ~ 30% Au、Ag + Au < 40%（质量分数）的 Pd-Ag-Au 三元合金或 Pd-Ag-Au-Ni 四元合金具有高的渗透氢的能力。

实用合金多为富 Pd 或富 Au 合金（性能见表 12.2-28)。高的抗蚀性和较高熔点使 Pd-Ag-Au 适于用作牙科材料和白色饰品合金，也可作钎焊钼合金的钎料。添加某些硬化剂（如 Pt 等）可用作具有高弹性的电接触材料。以 Pd 为基的 Pd-Ag-Au 合金是优良的透氢与氢气净化材料，也可用作燃料电池电极。

表 12.2-28 某些含 Ag 的 Ag-Pd-Au 合金的主要性能（大气）

合金成分（质量分数）/%	室温强度 /MPa	450℃强度 /MPa	硬度 HV	伸长率 /%
Pd-25Ag-5Au	720	530	205	5.2
Pd-23Ag-3Au-0.5Ni	740	580	230	3.5
Pd-23Ag-3Au-1Ni	780	610	250	4.1

3.3 Ag-Au-Pt 合金

该三元系的三个二元合金具有完全不同的相图结构：Ag-Au 系为连续固溶体，Ag-Pt 系为包晶系，Au-Pt 系高温为连续固溶体和低温为相分解区。因此，在三元合金系中富 Au 和富 Pt 角为单相固溶体，中间广大区域为（Au）+（Pt）两相区。随着温度降低，两相区扩大，这使相应成分的合金具有时效强化效应。

实用合金多为 Au 基合金，主要合金有 69% Au-25% Ag-6% Pt 和 70% Au-20% Ag-10% Pt（质量分数）等。它们具有高的耐蚀性、较低的电阻率、较高导热性、较高的强度与硬度（见表 12.2-29)。Ag-Au-Pt 合金主要用作电器仪表的电接触材料，也可用作牙科与饰品材料。

表 12.2-29 Ag-Au-Pt 合金的主要性能

合金成分（质量分数）/%	熔点 /℃	密度 $/g \cdot cm^{-3}$	电阻率 $/\mu\Omega \cdot cm$	硬度 HV		强度/MPa		热导率 $/W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	伸长率/%	
				退火	冷变形①	退火	冷变形①		退火	冷变形①
Au-25Ag-6Pt	1 100	16.1	14.7	56	135	280	500	0.54	39	2
Au-23.5Ag-5Pt	1 030	16.1	14.9	52	120	270	480	0.52	39	2
Au-20Ag-10Pt	1 045	16.3	15.1	54	125	280	500	0.50	36	2

① 冷变形率 ε = 80%。

3.4 Ag-Cu-Pd 合金

鉴于 Ag-Pd 和 Cu-Pd 为连续固溶体，这使 Ag-Cu 共晶相分解曲线（即最大固溶度曲线）伸向 Ag-Cu-Pd 三元相区。富 Pd 区为单相固溶体，随着温度升高，单相固溶体扩大，相分解区缩小。在高温大部分三元合金为单相固溶体；在低温区，Cu-Pd 系中的有序相扩展到三元系中，形成以 PdCu 和 $PdCu_3$ 为基的三元有序相。因此，除含低于 5% Cu 和大于 50% Pd（摩尔分数）合金外，大部分三元合金都具有时效硬化与强化效应。

富 Ag 合金的强度与硬度值不高，随着 Pd 与 Cu 含量增加，强度性质明显提高。含 Ag 约 20% ~ 30%（质量分数），含 Cu 约 30%（质量分数）的三元合金具有时效硬化与强化效应，可达到最高强度和最高硬度。某些常用合金的性能列于表 12.2-30。这些合金主要用作电位器绕组材料与滑动电接触材料。含 10% ~ 25% Pd（摩尔分数）的 Ag-Cu-Pd 合金的液相线温度约 1 400℃，对基体具有良好的流动性与润湿性，可做高温钎料。Ag-Pd-Cu 合金的抗失泽性介于 Ag-Pd 与 Cu-Pd 合金之间，添加 Au 与 Pt 可用作牙科材料。

表 12.2-30 Ag-Cu-Pd 合金的主要性能

合金成分（质量分数）/%	熔点/℃	密度 $/g \cdot cm^{-3}$	硬度 HV	强度 /MPa	电阻率 $/\mu\Omega \cdot cm$	电阻温度系数 $/10^{-4}K^{-1}$
Pd-20Ag-30Cu①	1 150	10.0	150 (450)	700 (1 250)	27.2	—
Pd-36Ag-4Cu②	1 400	—	90 (—)	450 (820)	42	0.4
Pd-65Ag-5Cu②	1 250	—	90 (—)	420 (860)	15	4

① 该合金为时效硬化型合金，括号内的数值为时效态数据。
② 该合金的时效硬化效应不明显，括号内的数值为冷变形率 ε = 80% 的强度数据。

3.5 Ag-Cu-Sn (In) 合金

在 Ag-Cu-Sn 三元固态合金中，在含约 20% Sn（质量分数）以下三元相区，Ag 角区域为富 Ag 固溶体 α_1 (Ag-Sn)，Cu 角区域为富 Cu 固溶体 α_2 (Cu-Sn) 相区；在超过 20% Sn 的广大相区内，三元合金中形成含 β′、γ′、ε′、ε″、η′等电子化合物的复杂相区。这些电子化合物（除 β′相）多呈脆性，这使合金的脆性倾向随 Sn 含量增加而增大，尤其含 40% Sn 以上的三元合金很难加工。Sn 加入 Ag-Cu 合金使合金熔点降低。因此，Ag-Cu-Sn 合金具有较低熔点和低蒸汽压。代表合金有：Ag-28Cu-10Sn（熔化温度：650 ~ 700℃)、Ag-30Cu-10Sn（熔化温度：590 ~ 718℃)（质量分数)。

在 Ag-Cu-In 三元合金系中，Ag 角区为富 Ag 固溶体 α_1 (Ag-In)，Cu 角区为富 Cu 固溶体 α_2 (Cu-In)，固溶体相区延伸至 30% In（质量分数）。含 30% In（质量分数）以上的三元合金则形成含电子化合物的复杂相区，并使合金脆性倾向增大。Ag-Cu-In 合金具有低熔点与低蒸汽压（727℃蒸气压为 9.6×10^{-4} Pa)。代表合金有：Ag-27Cu-10In（熔化温度：685 ~ 730℃)、Ag-24Cu-15In（熔化温度：630 ~ 705℃)（质量分数)。

Ag-Cu-In 和 Ag-Cu-Sn 以及 Ag-Cu-In-Sn（In + Sn（质量分数）< 20%）合金对 Cu、Ni、Ti、钢、不锈钢、可伐合金等都有良好浸润性，是优良的电真空钎料和分级钎焊钎料。

3.6 Ag-Cu-Zn（Cd）合金

在固态，约25%Zn（质量分数）以下的Ag-Cu-Zn三元相区是由Ag-Cu共晶分解所形成的富Ag固溶体α_1（Ag-Zn）和富Cu固溶体α_2（Cu-Zn）相区；在25%Zn以上的广大相区形成含β、γ、δ、ε、η电子化合物的复杂相区。β相为体心立方结构，具有一定塑性。因此，Ag-Cu-Zn合金中Zn含量一般应低于40%（质量分数），以免出现脆性γ相。Ag-Cu-Zn三元共晶合金具有低熔点和良好流动性及浸润性，对许多金属具有良好钎焊性能，是应用最广泛的钎料合金。Ag-Cu-Zn合金具有高的蒸气压，不适于真空钎焊。

成分处于三元共晶区的Ag-Cu-Cd合金也用作钎料，它们是在Ag-28%Cu（质量分数）共晶合金中添加Cd而形成。更常用的钎料合金是Ag-Cu-Zn-Cd合金。在Ag-Cu-Zn合金中添加Cd、Sn、Ni、Mn等组元，可进一步改善合金钎焊性能，构成以Ag-Cu-Zn三元合金为基础的多元合金钎料。

Ag-Cu-Sn（In）、Ag-Cu-Zn（Cd）系钎料合金参见第9章。

3.7 Ag-Mg-Ni合金

Ag-Mg二元系富Ag端为共晶合金，共晶温度与浓度为759.3℃和33.4%Mg（摩尔分数）。Mg在Ag中最大固溶度为29.3%Mg（摩尔分数）。实用Ag-Mg合金是含低于0.3%Mg（质量分数）的合金。固溶体Ag-Mg合金很软，容易进行各种类型压力加工和成形。经内氧化处理后，Mg被氧化形成Ag-MgO合金。为了抑制内氧化期间晶粒长大，可向合金添加低于0.25%Ni（质量分数），因而形成了重要的Ag-Mg-Ni商业合金。

内氧化的Ag-Mg和Ag-Mg-Ni合金具有良好弹性、导电性、导热性和耐蚀性、高的硬度与低的蠕变速率（约为纯Ag的1/10），但不抗硫化。内氧化合金的性质主要取决于Mg的含量，随着Mg含量增加，硬度增高，延伸率下降。因此，需在制作成零件后进行内氧化处理。当Mg含量高于0.3%（质量分数）时，内氧化合金变脆。合金中Ni添加剂可细化晶粒和提高塑性，但高Ni含量使合金导电性降低。因此，内氧化Ag-Mg-Ni合金的成分宜选择在约0.25%Mg和<0.20%Ni（质量分数）的范围内。某些Ag-Mg-Ni合金的性能列于表12.2-31。这类Ag-Mg或Ag-Mg-Ni内氧化合金主要用在电器仪表上作弹性电接触材料。含低浓度Mg和Ni的Ag-Mg-Ni合金可用作饰品材料，含更高Mg含量的Ag-Mg合金可用作真空管中二次发射电极。另外，在Ag-Pd合金中添加少量Mg以及经内氧化所形成的合金也用作电接触材料。

表12.2-31　经内氧化的Ag-Mg-Ni合金的性能

合金成分（质量分数）/%	硬度 HV	强度 /MPa	弹性模量/GPa	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /$10^{-3}K^{-1}$
Ag-0.205Mg-0.185Ni	140	430	88	2.63	—
Ag-0.25Mg-0.25Ni	155	450	88	3.0	—
Ag-0.25Mg-0.25Ni-0.274Sr	150	—	88	2.5	3.5
Ag-20Pd-0.3Mg	90	—	—	13	0.75

4 微合金化银合金

4.1 微合金化元素

Ag具有最高导电和导热性，但它的强度性质很低，堆垛层错能和再结晶温度也很低，这使Ag很难通过冷变形获得大的强化。冷变形纯Ag的力学性能不稳定，在自然存放期间发生回复软化，大大地限制了Ag材的应用。合金化可以在一定程度上抑制Ag的回复，提高再结晶温度与强度，但Ag材的技术指标对许多杂质含量都有明确限制，杂质含量过高会影响Ag材的导电导热性。因此，在许多应用中要求对Ag与Ag合金实现微合金化。

对Ag与Ag合金的微合金化强化机制包括：固溶强化、沉淀相强化、细化晶粒强化。微合金化也可以提高再结晶温度从而提高力学性能的稳定性。溶质的固溶强化效应与两个因素有关，其一是Ag对溶质的相对原子质量之比（以参数A表示），对一定的质量分数，参数A近似地等于Ag对溶质的原子数目之比；其二是溶质元素对Ag相对原子尺寸差（以参数B表示）。溶质的固溶强化效应则可以其参数Hs=AB表示。表12.2-32列出了某些溶质对Ag的固溶强化参数。

表12.2-32　某些溶质对Ag的固溶强化参数Hs

溶质	A	B	Hs	溶质	A	B	Hs	溶质	A	B	Hs
Li	15.54	0.05	0.78	Sc	2.4	0.14	0.34	Ni	1.84	0.14	0.26
Be	11.97	0.23	2.75	Y	1.21	0.25	0.30	Mn	1.96	0.06	0.1
Mg	4.44	0.11	0.49	Eu	0.71	0.42	0.30	Ti	2.25	0.002	0.005
Ca	2.96	0.37	1.00	稀土	0.78~0.62	0.30~0.20	0.23~0.12	Cu	1.70	0.12	0.20
Sr	1.23	0.48	0.60	Zr	1.18	0.1	0.12	Al	4.00	0.01	0.04

可以看出，碱金属和碱土金属（尤其是Be和Ca）有高的固溶强化参数，其次是稀土金属，其中轻稀土的Hs（0.23~0.18）大于重稀土的Hs（0.17~0.12）值。Ni、Zr、Cu、Mn等元素也有较大Hs值，Al和Ti的Hs参数较低。除了固溶强化之外，许多元素还有沉淀强化效应。它们也明显细化Ag的晶粒与提高其再结晶温度。

因此，对Ag的微合金化元素一般应是：①在低的质量分数浓度时有高的摩尔分数浓度，即原子量轻的元素，如碱金属与碱土金属；②溶质对Ag有大的相对原子尺寸差，以造成大的晶格畸变，如稀土金属；③溶质在Ag中固溶度小，以致在低浓度时便产生沉淀相强化。

4.2 微合金化强化的高纯Ag材

为了抑制高纯Ag材的回复软化和提高其强度与再结晶温度，许多微量或稀浓度元素都显示了它们的作用。在简单金属中，Cu和Al是最早用于提高Ag的再结晶温度和抑制Ag的回复软化的元素。Cu对Ag有较高的固溶强化参数，而Al的固溶强化效应则较小。Cu和Al都有沉淀相强化机制。Ag-Cu合金的沉淀强化借助于共晶分解析出富Cu固溶体相，而Ag-Al的时效强化则借助于μ沉淀相析出，但这种沉淀强化只能在较高Al浓度或稀Al浓度时才能实现。

Ti、Mn也曾被选择用作Ag的强化元素。Ti的固溶强化效应很小，但可借助AgTi相析出而实现沉淀强化。Mn在Ag

中有大的固溶度，它具有一定的固溶强化效应。Ti、Mn只有以稀浓度加入才能实现对Ag的强化。Ni和Zr在Ag中固溶度很小，它们具有较高固溶强化与沉淀强化效应，其沉淀相分别是Ni与AgZr相，它们可以微量加入Ag中。近年在对Ag-Cu-Zr三元系相图研究中发现了一个高硬度m相，其组成为$Ag_{16.7}Cu_{66.6}Zr_{16.7}$（摩尔分数，相当于$AgZrCu_4$）化合物，硬度为556HV。因此，Zr可以微量元素加入Ag-Cu合金，因m相析出可明显提高合金硬度与耐磨性能。

碱金属、碱土金属和稀土金属对Ag具有很高的固溶强化效应，由于低的固溶度，它们也具有高的沉淀强化效应，它们可以微量加入Ag中而实现强化。图12.2-11显示了冷变形99.999%Ag及Ag-0.001 6%Eu和Ag-0.002%Ce（Gd）（质量分数）合金在23℃和50℃时效过程中硬度的变化。可以看出，微量稀土元素明显抑制高纯Ag的回复软化，尤其以Ce和Eu的抑制软化作用更强，这与它们对Ag的相对原子尺寸差更大有关。这种微合金化强化的高纯Ag材既可抑制回复软化，保持高纯Ag力学性能稳定，又不损害高纯Ag的其他性质，也不违反Ag材技术标准。

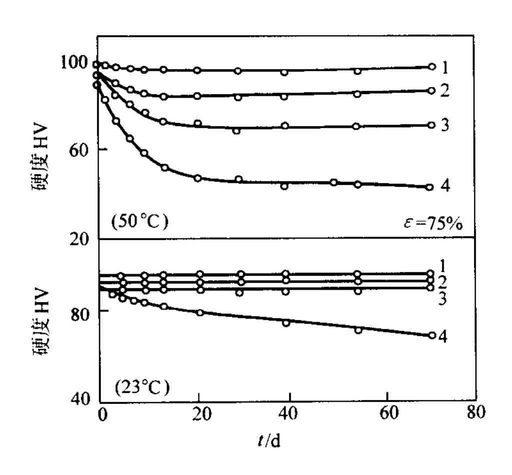


图12.2-11 冷变形Ag和Ag合金在回复过程中硬度变化

1—Ag-0.002%Ce；2—Ag-0.0016%Eu；3—Ag-0.002%Gd；4—99.999%Ag（合金成分：质量分数）

编写：宁远涛（昆明贵金属研究所）

第3章 金及其主要合金

1 金的基本性质

1.1 金的物理性质

1.1.1 金的原子与晶体学性质

金位于元素周期表中第6周期第IB族，原子序数79。金的原子与晶体学性质列于表12.3-1。

表12.3-1 金的原子与晶体学性质

性质	数值	性质	数值
原子序数	79	晶体结构	面心立方（f.c.c）
相对原子质量	196.966 5	结构类型	Cu（A1）
电子组态	[Xe] $5d^{10}6s^1$	结构形态	立方对称
费米能量/10^{-18} J	1.16	晶格常数（室温）/nm	0.407 86
原子体积/$cm^3 \cdot mol^{-1}$	10.23	原子间距/nm	0.288 4
原子半径/nm	0.144 2	配位数	12

1.1.2 金的核物理性质

至少发现了26个Au的同位素，其半衰期在1 h以上的同位素列于表12.3-2。Au的同位素中惟一稳定的同位素是Au^{197}。最重要的核反应是在低能状态下Au^{197}俘获由γ射线释放的入射中子，即Au^{197}（n，γ）Au^{198}。在这个反应中，原子核的有效靶面积（"有效截面"）与入射中子能量有关。当入射中子能量为5 eV时，俘获截面达到$2.0 \times 10^{-20} cm^2$最大值；当入射中子能量为1 eV时，俘获截面达到最小值，这使Au适于在核反应堆中测定低能中子的流量。

Au的放射性同位素中，Au^{198}和Au^{199}最有价值。Au^{198}的半衰期为2.7 d，最后转变为稳定的Hg^{198}。Au^{198}经第二次反应也可转变为Au^{199}，即Au^{198}（n，γ）Au^{199}。

Au的放射性同位素可用于治疗癌症等疾病，也可用于冶金物化过程中某些性质（如扩散与溶解度等）的测定以及作为示踪原子用于无损鉴定。Au^{198}衰变成稳定的Hg^{198}可用于精密干涉测量技术中作光源蒸气灯。

表12.3-2 半衰期在1 h以上的Au的同位素

相对原子质量	半衰期	衰变模式	衰变产物	相对原子质量	半衰期	衰变模式	衰变产物
191	3.2h	γ，e^-	Pt^{191}	196	6.18d	$β^-$，e^-，γ	Pt^{196}
192	4.1h	γ，e^-，β	Pt^{192}	196m	9.7h	e^-，γ	Hg^{196}
193	15.8h	γ，e^-	Pt^{193}	197	稳定		
194	39.5h	$β^+$，e^-，γ	Pt^{194}	198	2.7d	γ，e^-	Hg^{198}
195	183d	γ，e^-	Pt^{195}	199	3.15d	$β^-$，e^-，γ	Hg^{199}

1.1.3 金的热学性质

1）熔点与沸点　Au的熔点是1 064.59℃（1 337.59 K），它是国际温标的一个校准点。Au的熔化热为1.268×10^4 J/mol。Au的沸点为2 808℃（3 081 K），蒸发热$\Delta H_{V_{298}} = 3.653 \times 10^5$ J/mol。Au在高温保持低的蒸气压（表12.3-3），它与Pd的蒸气压相当，低于Cu和Ag。Au在高温下不与氧反应，因而直至高温Au保持较低的蒸发速率。

2）热膨胀　在0～950℃温区内，Au的线膨胀（L_t）和线胀系数（α_t）可按下列公式计算：

表12.3-3 Au的蒸气压p和蒸发速率R

T/K	1 300	1 600	1 900	2 200	2 400	2 800	3 081
p/Pa	1.17×10^{-3}	4.8×10^{-1}	2.8×10^1	5.24×10^2	2.45×10^3	2.72×10^4	1.01×10^3
R/$g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$	2.07×10^{-7}	7.3×10^{-5}	4.0×10^{-3}	1.5×10^{-1}	3.08×10^{-1}	3.2	11.2

$$L_t = L_0(1 + 14.103 \times 10^{-6} t + 1.628 \times 10^{-9} t^2 + 1.145 \times 10^{-12} t^3) \quad (12.3\text{-}1)$$

$$\alpha_t = 14.06 \times 10^{-6} + 1.672 \times 10^{-9} t + 1.197 \times 10^{-12} t^2 \quad (12.3\text{-}2)$$

（式中t取℃）

3）热容与比热容　金属的热容与比热容的物理意义见本篇第2章。Au的德拜特征温度$Q_D = 178$ K，电子比热系数$\gamma = 0.73 \times 10^{-3}$ J/（$K^2 \cdot mol$）。Au的低温（$T \ll Q_D$）比热可表示为$c_p = \gamma T + \alpha T^3$，高温比热可表示为$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$。Au的比热容参见表12.3-4。

表12.3-4 Au在不同温度的比热容

T/K	1	10	50	100	298.15	500	1 000	1 337.6	2 000	3 081
c_p/$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	1.17×10^{-3}	0.44	14.55	21.51	25.33	26.21	28.58	33.38	30.98	30.98

4）导热率　从低温至高温 Au 的导热率的某些数值列于表 12.3-5。

表 12.3-5　退火态 Au 的导热率

T/K	10	40	100	150	200	273	300	400	600	800	1 000
λ/W·cm^{-1}·K^{-1}	28	4.2	3.6	3.35	3.26	3.18	3.15	3.09	2.96	2.84	2.71

5）热扩散率　Au 的热扩散率与温度的关系列于表 12.3-6。

表 12.3-6　Au 的热扩散率 α

T/K	100	150	200	250	273	300	400	600	800	1 000	1 200
$\alpha/10^{-4}$ m^2·s^{-1}	1.55	1.40	1.35	1.31	1.30	1.28	1.23	1.15	1.07	0.99	0.91

采用 Au^{198} 测定 Au 的自扩散系数为 6.8×10^{-9} cm^2/s（1 273 K）。某些金属在 Au 中的扩散系数见表 12.3-7。Ni 在 Au 中的扩散系数比 Fe、Co 等金属低得多，这使得 Ni 常用作 Au 复合材料或复合镀层的阻挡层。

表 12.3-7　某些金属在 Au 中的扩散系数（1 273 K）

金　属	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Sb
$D/10^{-8}$ cm^2·s^{-1}	1.3	5.15	1.7	0.665	0.23	5.96

1.1.4　Au 的电学性质

1）电阻率　Au 在 0℃的电阻率 $\rho_0 = 2.06$ μΩ.cm（残余电阻 0.007 μΩ.cm）。Au 的电阻温度系数可表达为（式中 T 单位，K）：

$$\alpha_T = -0.198\ 2 + 8.312\ 3\times10^{-3}T - 0.709\ 1\times10^{-6}T^2 + 1.479\ 5\times10^{-9}T^3 \quad (12.3\text{-}3)$$

在 0～100℃温区内，一般取 $\alpha_{0-100℃} = 4.06\times10^{-3}$/K。

Au 的电阻率（ρ）和电阻比（R_t/R_o）是温度的复杂函数，如表 12.3-8 所示。在约 3～7 K 低温，Au 的电阻率最小，在 25℃的电阻率比 4.2 K 的电阻率高 300 倍以上；达到熔点温度时 $\rho_m = 13.68$ μΩ.cm，是 20℃时 ρ 值的 6.44 倍；熔化后电阻率再提高 2.88 倍。

表 12.3-8　Au 的电阻率和电阻比与温度的关系

t/℃	-253	-192	0	100	200	300	400	500	600	800	900	1 064.6（s）	1 064.6（l）
ρ_t/μΩ·cm	0.014	0.49	2.06	2.87	3.72	4.60	5.52	6.47	7.55	9.79	11.02	13.68	39.40
R_t/R_o	0.006 8	0.24	1.00	1.4	1.81	2.24	2.68	3.14	3.67	4.75	5.35	6.64	19.13

杂质与合金化元素对 Au 的电阻率有明显的影响。对于简单金属溶质，量浓度（摩尔分数）产生的电阻率增量（dρ/dα）与其族数差值的平方成正比（林德定律）。对于过渡金属溶质，不能以林德定律准确预测对 Au 产生的残余电阻，但大体可以说在周期表中与 Au 相距越远的元素所产生残余电阻越大（见表 12.3-9）。图 12.3-1 表明 Cr、Mn、V、Ti、Nb、Zr 等元素可较大提高 Au 的电阻率，而 Ag、Cu、Pd 等元素则相对较小。

表 12.3-9　1%（摩尔分数）溶质对 Au 的电阻率的增值

杂质	Ag	Al	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Hg	In
$\Delta\rho$/μΩ·cm	0.36	1.87	8.0	6.5	0.63	6.1	4.3	0.45	2.2	5.2	0.44	1.4
杂质	Mg	Mn	Ni	Pb	Pd	Pt	Rh	Sb	Sn	Ti	Tl	Zn
$\Delta\rho$/μΩ·cm	1.3	2.4	0.8	3.9	1.0	1.0	4.15	6.8	3.36	13	1.9	0.95

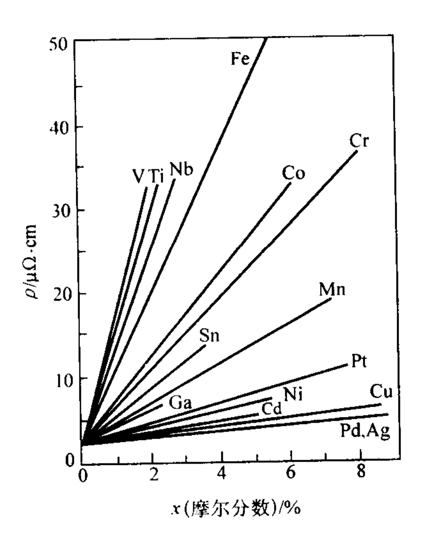


图 12.3-1　合金元素对 Au 的电阻率的影响

2）热电势　Au 的绝对热电势与对 Pt 热电势随温度升高而增大（见表 12.3-10），但在低温出现反常。热电势对杂质很敏感，在 Au 的合金化元素中，Pd 对 Au 的热电势有最显著的影响。因而在适度高的温度范围内，最有用的 Au 基热电元件是以 Au-Pd 为基的合金。

3）热离子发射性质　Au 的热离子发射功函相当高，达到（7.69～7.85）$\times10^{-19}$ J。这种特性可用于以钡锶氧化物作为阴极的热离子管中栅极的涂层。

Au 的电子游离能很大，达到 4.8～4.9 eV，二次电子发射能 1.47 eV。

1.1.5　金的磁学性质

Au 是抗磁体。从低温至高温 Au 的磁化率 χ_m 值介于（-0.139～-0.15）$\times10^{-6}$ cm^3/g。在 18℃，$\chi_m = -0.143\ 0\times10^{-6}$ cm^3/g。含 Mn、Fe、Co、Ni 等磁性元素的 Au 合金则显示铁磁性。

在 22℃，Au 的霍尔系数 $R_H = -6.97\times10^{-9}$ Ω·cm/T。Au 的霍尔系数在低温时有所增高并随磁场强度改变，对冷加工与合金化亦较敏感，如 Cr 添加剂使 Au 的霍尔系数提高。

表 12.3-10 Au的绝对热电势（S）和对Pt热电势（ε）与温度的关系

t/℃	-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000
$S/\mu V\cdot K^{-1}$	0.95	1.18	1.79	2.32	2.75	3.09	3.36	3.58	3.73	3.83	3.87	3.86	3.80
ε/mV	-0.21	-0.39	0	0.78	1.84	3.14	4.63	6.29	8.12	10.13	12.29	14.61	17.09

1.1.6 金的光学性质

Au对不同波长的反射率与光学常数（即折射率 n 与衰减系数k）列于表12.3-11。在可见光的中波段，Au的反射率迅速提高：对0.38 μm波长的反射率约40%，但对0.78 μm波长的反射率迅速增加到约98%。这使Au呈现黄色。Au对光的高反射率一直扩展到远红外区并达到98.44%。这一特性可用作宇航仪表的屏蔽和在适当温度下对辐射源的防护材料。

Au的光谱发射率（=1-反射率）很低。在100℃和500℃，其总发射率分别为0.02和0.03。Au被电弧与火花激发时发出复杂的光谱，中性原子产生波长0.242 795 μm和0.267595 μm谱线，单一离子化的原子产生0.280 219 μm谱，这对测定微量Au是很有用。当以足够能量的电子轰击Au时可以发射一些特殊射线，如K、L、M系列中的射线。

表 12.3-11 Au对可见光谱的反射率和光学常数（折射率 n 与衰减系数 k）

λ/μm	n	k	R/%	λ/μm	n	k	R/%	λ/μm	n	k	R/%
0.246	1.33	1.63	34.2	0.70	0.13	4.10	97.1	5.0	3.27	35.2	99.0
0.300	1.53	1.89	38.6	0.81	0.16	5.08	97.6	6.0	4.70	41.7	98.9
0.350	1.50	1.87	38.4	1.0	0.224	6.71	98.1	8.0	7.82	54.6	99.0
0.410	1.46	1.96	41.0	2.0	0.546	13.9	98.9	10.0	11.5	67.5	99.0
0.490	1.04	1.83	44.6	3.0	1.17	21.0	98.9	12.1	15.4	80.5	99.1
0.60	0.21	3.27	93.1	4.0	2.04	27.9	99.0				

合金化可以改变Au对光波的反射特性，即改变Au的颜色，细节详见本书第13章。

1.1.7 金的力学性质

采用X射线衍射法测定Au的密度在19.29 g/cm³和19.37 g/cm³之间，商业上通常采用19.32 g/cm³，而在计算中则采用19.3 g/cm³。温度升高，密度降低，而压力增大，密度增加。

纯Au是很软的金属，退火态99.995%（质量分数）纯Au硬度仅25 HV，抗拉强度仅130 MPa。Au的强度性质对杂质很敏感，如退火态99.9%（质量分数）商业纯Au的硬度和强度分别达到约35 HV和180 MPa。Au属于低层错能金属，其加工硬化率较低，但Au可通过合金化获得强化。图12.3-2示出了常规合金化元素对Au的强度的影响，其中Co、Ni、Pt、Cu有较高的强化效应。许多微合金化元素如碱土金属和稀土金属等都是有效强化元素。

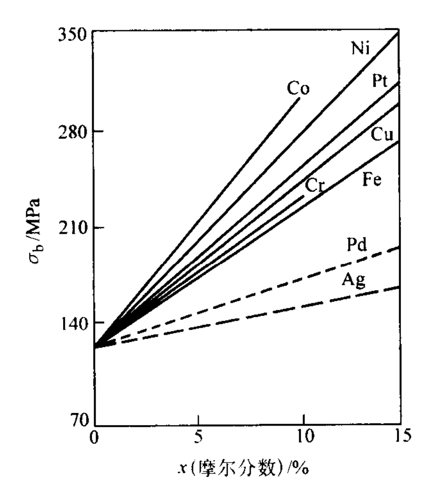


图 12.3-2 合金化元素对Au的强度的影响

Au的室温弹性模量为79 GPa。在固溶体范围内，大多数简单金属降低Au的弹性模量，仅Mg、Cd使之增高。过渡金属溶质对Au的弹性模量的影响通常偏离线性关系。随着温度升高，Au的弹性模量和抗拉强度降低。Au的常规力学性能见表12.3-12。

表 12.3-12 退火态Au在室温的力学性能

性能	数值	性能	数值
密度/g·cm⁻³	19.32	切变模量/GPa	27.6
硬度 HV	25~27	压缩模量/GPa	170
抗拉强度/MPa	125~135	压缩系数/m²·N⁻¹	6.01×10^{-12}
伸长率/%	40~50	泊松比	0.42
弹性模量/GPa	79	内耗/g·cm⁻¹·s⁻¹	17×10^{8}

Au的再结晶温度与其纯度、原始晶粒度和变形程度有关。大变形高纯Au(99.999%Au)的再结晶温度低于150℃，而当真实应变 $\eta\geqslant5$ 时，其再结晶温度降低到80℃以下。由此，大变形高纯Au在室温就会出现回复软化。商业纯Au(99.95%Au)的再结晶温度可提高到200℃以上。合金化可明显提高再结晶温度，其增高幅度大体与相对原子半径差成正比。表12.3-13列出了某些合金元素对商业纯金(99.95%Au)再结晶温度的影响。

Au具有高的伸长率，退火态伸长率高达50%。在所有金属中，Au是延展性最高的金属，通过锻造与轧制技术无需中间退火可将Au制作成厚50~100 nm（约250~500原子层）的箔材，其伸长率可达186 000倍，或者说其压缩率可达99.9996%以上，这是任何其他金属无可比拟的。

1.2 金的化学性质

1.2.1 Au的基本化学性质

Au的电子组态为$5d^{10}6s^{1}$，其s电子与部分d电子都可参与化学反应，因而显示多价氧化价态。常见的氧化价态为+1和+3价，其次为+2价和+5价。早年认为Au（Ⅱ）价态是Au（Ⅰ）和Au（Ⅲ）价态的混合物，近年来的确发现了Au（Ⅱ）价态的新化合物，但它们是不稳定的。表12.3-14列出了Au的基本化合价与基本化学参数。

表 12.3-13 某些合金元素对商业纯金再结晶温度 T_r ① 的影响

合金元素（质量分数）/%	T_r/℃	合金元素（质量分数）/%	T_r/℃	合金元素（质量分数）/%	T_r/℃	合金元素（质量分数）/%	T_r/℃
0.1Al	310	0.1Cr	410	0.3Fe	460	0.3Nb	330
0.1Bi	325	0.2Cr	350	0.3In	310	0.1Ni	380
0.1Co	370	0.3Cr	340	0.3Mg	350	0.3Ni	410
0.3Co	460	0.5Cr	330	0.3Mn	340	0.1Zr	330
0.5Co	450	0.1Fe	460	0.1Mo	280	0.3Zr	430

① 99.9% Au（质量分数）商业纯金的再结晶温度 T_r = 260℃。

表 12.3-14 Au 的基本化学性质

性　质	数　值	性　质	数　值
价电子	6s	标准氧化势/V，$Au-e \longrightarrow Au^+$	1.68
化合价	1，3	$Au-3e \longrightarrow Au^{3+}$	1.50
熵（298 K）/J·mol^{-1}·K^{-1}	47.33	$Au^+ - 2e \longrightarrow Au^{3+}$	1.41
电负性（Pouling）	2.4	第一电离能/kJ·mol^{-1}	889.1
离子半径/nm　Au^+	0.139	第二电离能/kJ·mol^{-1}	1 978.7
Au^{3+}	0.095	第三电离能/kJ·mol^{-1}	2 894.6
电子亲和能/kJ·mol^{-1}	222.73	第四电离能/kJ·mol^{-1}	4 200

1.2.2 Au 的化合物

在 Au 的化合物中 Au 的氧化价态和几何构型列于表 12.3-15。

表 12.3-15 Au 的氧化价态和几何构型

氧化态	配位数	几何构型	示例
Au（Ⅰ）	2	直线形	$[Au(CN)_2]^-$
	3	三角形	$[Au(pph_3)_3]^+$，$[AuCl(pph_3)_2]$
	4	四面体	$[Au(Pme_3)_4]^+$
Au（Ⅲ）	4	四方形	$[AuBr_4]^-$，Au_2Cl_6
	5	三角双锥形	$[AuI(diars)_2]^{2+}$
	6	八面体	反式－$[AuI_2(diars)_2]^+$
Au（Ⅴ）	6	八面体	$[AuF_6]^-$

除稳定化合物如 $[Au(CN)_2]^-$ 外，Au（Ⅰ）化合物在水溶液中易发生歧化反应（如 3Au（Ⅰ）$\longrightarrow$2Au + Au（Ⅲ）等）。在 Au（Ⅰ）配合物中，Au 原子常取配位数 2 和直线形构型。Au（Ⅲ）化合物在水溶液中以配合物形式存在。Au（Ⅰ）和 Au（Ⅲ）均可生成金属有机化合物。表 12.3-16 列出了金与卤素元素的某些化合物及其某些性质。Au（Ⅰ）卤化物主要有 AuCl、AuBr 和 AuI，AuF 是否存在尚待进一步证实。

表 12.3-16 卤化金化合物的某些性质

化合物	颜色	密度 /g·cm^3	生成热 ΔH_f /kJ·mol^{-1}	标准自由能 ΔG_f /kJ·mol^{-1}
Au（Ⅰ）：				
AuF			−75（预计）	
AuCl	黄白	7.8	−35	−16
AuBr	浅黄	7.9	−19	−15
AuI	柠檬黄	8.25	−1.7	−3.3
Au（Ⅲ）：				
AuF_3	金黄	6.7	−360	
$AuCl_3$	红	4.3	−118.4	−54
$AuBr_3$	暗棕		−54.4	−36
Au（Ⅴ）：				
AuF_5	暗红			

1.2.3 Au 的抗腐蚀特性

高的电离能和电极电位使 Au 具有高的化学稳定性。Au 与 O_2、H_2、S 不直接反应；在中等温度下 Au 不与硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、氢氟酸等发生反应；Au 也不受碱性溶液和熔融碱的侵蚀；在室温，干燥卤素对 Au 无腐蚀或轻度腐蚀；对大多数有机酸和有机化合物，Au 是稳定的。表 12.3-17 给出了某些介质对 Au 腐蚀性的评价。

表 12.3-17 某些介质对 Au 腐蚀性评价①

抗蚀等级	A	B	C	D
腐蚀介质	盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、过硫酸、氢氟酸、有机酸、氢溴酸、氢碘酸、氟、碱溶液、氨溶液、硫、湿 H_2S、有机化合物、熔融碳酸、硫酸盐等	发烟硝酸、$FeCl_3$ 水溶液、干 Cl_2、I_2 等	HCN 溶液（含 O_2）、碘酒精溶液等	王水、湿 Cl_2、Cl_2 水、湿 Br_2、Br_2 水、Hg、碘化钾溶液、KCN 溶液、Na_2SO_4（含 O_2）、熔融 Na_2O_2 等

① 评价等级：A—不腐蚀；B—微腐蚀；C—腐蚀；D—较快腐蚀。

Au合金的腐蚀受许多因素的影响，如合金元素性质、显微结构特征、合金相组成、晶粒尺寸大小和内应力等。比Au更耐腐蚀的元素可能提高Au合金耐蚀性，耐蚀性更差的元素则优先被腐蚀；单相固溶体比多项混合物组成的合金更耐腐蚀；晶界与内应力是腐蚀发生的重要驱动力。单就合金元素的影响而言，早年塔曼（Tammann）提出了一个临界Au浓度，即在Au合金中Au含量低于50%（摩尔分数）时，合金元素选择性溶解腐蚀加重，抗蚀性变差。

1.2.4 Au的催化性质

实体Au的表面是惰性的或低催化性的，但纳米Au材料或弥散分布在载体材料中的纳米Au粒子在许多化学反应中则是活性的。精细制备的纳米Au粒子载体催化剂在某些化学反应中比类似的Pt和Pd催化剂更具活性。近年的研究表明，纳米Au粒子/氧化物载体催化剂多适用于气相反应，纳米Au粒子/C载体催化剂多适用于液相反应。纳米Au粒子/载体催化剂在环境保护及化学反应与制造过程中有广泛的应用，如能够用于催化乙炔的氯氢化反应，CO低温氧化，烯烃、炔烃和二烯烃的加氢反应，烃类的催化燃烧，CO和CO_2氢化反应，水与煤气的反应等以及用于检测CO和清除空气中CO、NO等有害气体等。

有机Au化合物也具有催化活性。Au（Ⅰ）和Au（Ⅲ）醇盐可催化苯醛与含活性甲叉族化合物的凝聚反应；Na［$AuCl_4$］催化剂可催化炔基胺环化反应；Au羰基合物催化剂可催化烯烃的羰化反应等。

Au也常用于改善其他金属的催化活性和催化反应的选择性。将Au添加到Pt或Ir催化剂表面，可增强异丁烷异构化反应的催化选择性并同时降低氢解反应；又如在过氧化氢分解反应中，含25%Au（质量分数）的Pt-Au合金胶体与纯Pt胶体催化活性相当。另一方面，在一些纯Au显示弱催化性的反应中，通过添加Pt和Pd元素可以增强其催化活性。如在乙烯氢化反应中，纯Au催化活性很低，但约含38%Pt（质量分数）的Au-Pt合金胶体则显示了高催化活性。

2 金的主要二元合金

2.1 金的常规合金化元素

根据合金化原理和工业应用对Au合金性能的要求，Au合金的基本合金化元素应是那些在Au中具有较高固溶度和固溶强化效应、较低偏析与脆化倾向的元素，如Cu、Ag、Pd、Pt、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Ti、Zr等，其中前5个元素是最常用元素。它们加入Au中构成了丰富的二元、三元和多元Au合金，作为不同的功能材料在工业中广泛应用。另外，某些合金元素加入Au中，发展为特殊用途的Au合金。

2.2 Au-Cu合金

随着Cu溶质含量增高，合金的液相线降低。含44%Cu（摩尔分数），（质量分数约20%Cu）的合金在910℃液固相线重合。低于固相线的高温区为连续固溶体，在低温出现Au_3Cu（$L1_2$）、AuCu（$L1_0$）和$AuCu_3$（$L1_2$）有序相。合金系的相结构列于表12.3-18。

表12.3-18 Au-Cu系相结构

合金相	成分（摩尔分数）/%	温度/℃	结构符号	结构原型
（Au，Cu）	0～100	高温区	A1	Cu
Au_3Cu	10～38.5	150～240	$L1_2$	$AuCu_3$
AuCu（Ⅰ）	42～57	385	$L1_0$	AuCu
AuCu（Ⅱ）	58.5～63	410	斜方	AuCu（Ⅱ）
$AuCu_3$（Ⅰ）	67～81	390	$L1_2$	$AuCu_3$
$AuCu_3$（Ⅱ）	66～?	390	四方	Pd Cu_3

淬火态单相固溶体合金的强度性质与电学性质随着溶质浓度升高呈平滑变化，约在等量浓度（摩尔分数）处达到最高值。Au_3Cu有序化未改变传导电子的有效数目，因而未对电阻率和强度性质产生明显影响。但AuCu和$AuCu_3$有序化使合金的电阻率急剧降低，强度与硬度则明显增大（见图12.3-3和图12.3-4），塑性降低，加工性变差，甚至产生自发裂纹与断裂。某些Au-Cu合金的性质见表12.3-19，有序AuCu和$AuCu_3$合金的性质见表12.3-20。

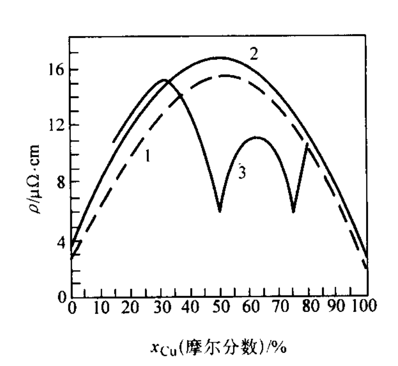


图12.3-3 Au-Cu合金的电阻率

1—淬火态（高纯合金）；2—淬火态（商业合金）；3—缓冷态

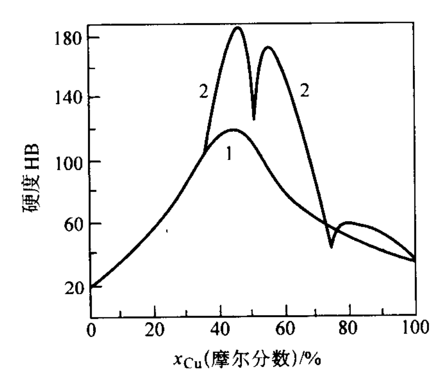


图12.3-4 Au-Cu合金的硬度

1—淬火态；2—时效态

表12.3-19 某些Au-Cu合金的主要性质（淬火态）

合金成分（质量分数）/%	熔点/℃	密度/g·cm³	硬度① HB	强度① /MPa	电阻率/μΩ.cm	伸长率/%
Au-10Cu	932	17.34	76（—）	380（—）	10.1	—
Au-20Cu	908～910	17.25	120（190）	480（900）	14.2	17
Au-62.5Cu	985～1 005	15.2	55（60）	400（480）	13.9	38

① 括号外为淬火态数据，括号内为时效态数据。

Au-Cu合金有广泛的应用。Au-（8～10）%Cu（质量分数）合金是国际通用的货币合金。Au-25%Cu（质量分数）是具有美丽红色的18K饰品合金；Au-Cu合金具有良好弹

性、耐磨性和低接触电阻，是优良电接触材料。含 Ag、Pd、Pt 的 Au-Cu 合金具有很好时效硬化能力，是重要牙科材料。Au-20%Cu（质量分数）是优良的钎焊合金，适于钎焊铜、不锈钢、可伐类材料，它的低蒸气压、适中熔点（910℃）和好的钎焊性能使之适于真空器件钎焊。

表 12.3-20　有序 AuCu 和 $AuCu_3$ 合金的电阻与磨损

性　能	无序 AuCu	有序 AuCu	无序 $AuCu_3$	有序 $AuCu_3$
电阻率/$\mu\Omega\cdot cm$	14	4	12	4
磨损量（500N）/$\mu m\cdot h^{-1}$	0.2	0.05	0.6	0.2

2.3　Au-Ni 合金

合金系相图示于图 12.3-5。随溶质浓度升高，合金的液相线降低，随后又升高，含 42.5%Ni（摩尔分数）合金的熔点（955℃）最低。固相线以下高温区为连续固溶体，低温区单相固溶体分解为具有不对称固溶度曲线的两相区，两相区内存在调幅分解。合金从高温缓冷或对高温淬火态合金作时效处理，单相过饱和固溶体分解。在调幅分解曲线和固溶度曲线之间的高温区进行时效，合金出现不连续沉淀过程，形成富 Au 与富 Ni 层状结构。在调幅分解曲线以下温度进行时效处理，合金发生调幅分解，调幅波沿〈100〉方向传播，调幅波长与时效温度和合金成分有关：温度升高调幅波长增大；Ni 含量增高，调幅波长减小。

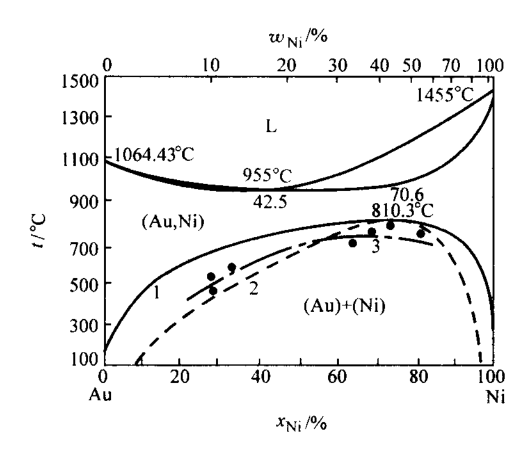


图 12.3-5　Au-Ni 系相图

1—固溶度曲线；2—理论计算调幅分解线；3—测定调幅分解线

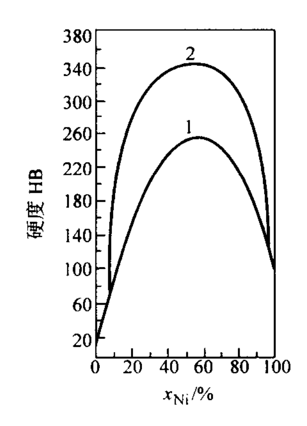


图 12.3-6　Au-Ni 合金的硬度

1—淬火态合金；2—时效态合金

固溶体分解或调幅分解都可以提高 Au-Ni 合金的强度性质。图 12.3-6 示出了 Au-Ni 合金在时效过程中所产生的沉淀硬化，对强度亦有类似影响。Ni 加入 Au 中还提高合金在高温的抗蠕变能力和降低蠕变速度。图 12.3-7 示出了淬火态和时效态 Au-Ni 合金电阻率的变化，时效退火促使单相固溶体分解，使电阻率降低。Ni 含量低于 50%（摩尔分数）的 Au-Ni 合金不显示磁性，含更高 Ni 的合金则显示铁磁性，其居里温度可近似表示为 $T_c=(1\,190x-835.8)$℃（x 为 Ni 的摩尔分数）。对于单相铁磁性 Au-Ni 合金，如 Au-40%Ni（质量分数），热处理可提高其矫顽力。Ni 在 Au 中扩散系数低于其他过渡金属，因而 Ni 常用作 Au 镀层或复合材料中的阻挡层。

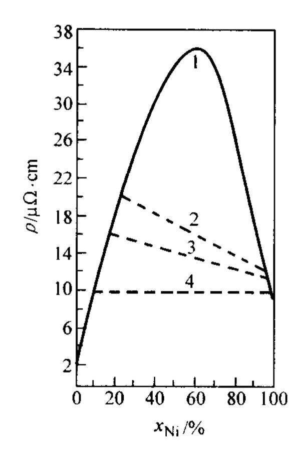


图 12.3-7　Au-Ni 合金电阻率

1—淬火态；2—600℃/100 h 时效；3—500℃/100 h 时效；4—400℃/100 h 时效

Au-Ni 合金有广泛的工业应用。Au-(17.5～18.0)%Ni（质量分数）合金熔点适中（955℃）且液固相线接近，可迅速熔化与凝固，强度高，耐蚀性高，蒸气压低，是优良的钎焊材料，用于电真空器件与航空发动机钎焊。Au-(5～10)%Ni（质量分数）合金用作轻负荷电接触材料，其中 Au-9%Ni 合金是最常用的电刷材料。为了提高这类材料的硬度与耐磨损寿命，常添加低浓度稀土金属或其他过渡金属，其中某些合金的性质见表 12.3-21，可以看出稀土金属对 Au-Ni 合金有高的强化效果，主要归因于它们高的固溶强化和沉淀强化效应。Ni 是 Au 的漂白元素，含 Cu 和 Zn 的 Au-Ni 合金可制作 10K、12K、14K 和 18K“白色金合金”，用作饰品与装饰材料（参见第 13 章）。

表 12.3-21　Au-Ni 和 Au-Ni-RE（Zr、Rh）合金的性能（退火态）

合金成分（质量分数）/%	$\rho_{20℃}$ /$\mu\Omega$.cm	α_ρ（20～100℃）/$10^{-4}K^{-1}$	硬度 HV	强度 /MPa	伸长率 /%	弹性模量 /GPa
Au-5Ni	14	3.1	140	520	—	—
Au-9Ni	18	3.5	190	590	26	96
Au-9Ni-0.5Gd	20.5	7.6	195	690	20	89
Au-9Ni-0.5Y	21	—	200	715	11	—
Au-9Ni-0.3Zr	22	5.4	200	600	22	90
Au-9Ni-0.5Rh	20	4.9	206	607	28	96

2.4　Au-Pd 合金

合金系固相线以下高温区为连续固溶体，固相区内存在

Au_3Pd、AuPd和$AuPd_3$长程有序相，其结构列于表12.3-22。在15%~80%Pd（摩尔分数）成分范围内存在近程有序，它按K状态方式生成。

表12.3-22 Au-Pd系相结构

合金相	x_{Pd}/%	结构符号	结构原型	温度/℃
(Au，Pd)	0~100	A1	Cu	高温
Au_3Pd	12~32	$L1_2$	$AuCu_3$	850
$AuPd_3$	68~90	$L1_2$（?）	$AuCu_3$（?）	870

Au-Pd固溶体合金的电阻率、电阻温度系数和拉伸强度的变化趋势见表12.3-23。含约50%Au（摩尔分数）合金的电阻率与强度达到最大值，而电阻温度系数接近最小值。富Au合金的强度性质较低，但导电率更高。长程有序降低合金电阻率，但近程有序（K状态生成）升高合金电阻率约3%。Au-Pd合金对Pt热电势列于表12.3-24。

合金化可迅速提高Au-Pd合金的力学和电学性能，前者主要有Co、Rh、Ir、W、Mo、Nb、Fe、B等，后者主要有V、Cr、Fe等。以Au-Pd合金为基体并含有这些添加剂的三元或四元合金，可发展为高强度和高电阻率材料。高Au含量的合金有很高的耐蚀性，可制作坩锅器皿和牙科合金。Au-Pd合金和以Au-Pd为基的改进型合金可用作中温测温热电偶元件、电接触材料和不同电阻率的精密电阻材料。Pd对Au具有漂白作用，可制作白色开金合金用作饰品。Au-Pd合金流动性好，可用作钎料。Au-Pd合金具有较高的透氢速率，可用作氢气净化材料。Au-Pd合金也可作为催化剂用于某些化学反应中。在硝酸化肥工业中，Au-Pd合金制作的捕集网用于回收从铂合金催化网上损失的Pt合金。

表12.3-23 Au-Pd合金的性质①

Au含量/%		硬度HB	σ_b /MPa	δ /%	ρ/μΩ·cm		α（25~100℃）/$10^{-4}K^{-1}$
质量分数	摩尔分数				25℃	100℃	
90	94.33	29	184	24	6.126	6.707	13.1
80	88.08	36	238	26	9.582	10.210	8.94
70	84.20	37	262	23	12.912	13.556	6.77
60	73.50	40	293	25	16.729	17.561	6.22
50	64.89	43	299	28	24.662	25.322	3.60
40	55.20	53	295	31	28.903	29.845	4.40
30	44.20	58	286	33	27.332	28.981	8.21
20	31.60	58	288	35	23.797	25.918	12.10
10	17.04	49	273	38	18.033	20.410	18.15

① HB为布氏硬度；σ_b为抗拉强度；ρ为电阻率；α为电阻温度系数；δ为伸长率。

表12.3-24 Au-Pd合金在不同温度对Pt热电势 mV

w_{Au}/%	100℃	300℃	500℃	700℃	900℃	1 100℃	1 200℃
90	0.13	-0.96	1.96	3.6	5.64	8.00	—
80	-0.11	-0.16	-0.19	-0.20	-0.22	-0.25	-0.26
70	-0.43	1.57	2.86	5.07	7.84	10.85	-12.35
60	-1.47	5.28	9.95	15.91	22.85	29.49	-32.26
50	-3.46	-11.17	19.40	28.65	38.23	49.97	-50.45
40	-2.78	-10.00	17.99	27.49	37.26	46.33	-49.85
30	-2.03	7.48	13.89	24.02	30.08	38.45	-41.85
20	-1.61	5.84	16.72	22.76	29.61	29.61	-32.66
10	-1.15	3.82	6.62	10.27	14.75	19.56	-21.90

2.5 Au-Pt合金

Au-Pt合金在高温为连续固溶体，但存在很宽的（Au）+（Pt）相分解区；在固溶度曲线界定的范围内存在调幅分解区（见图12.3-8）。含35%~75%Pt（质量分数）Au-Pt合金高温固溶区很小，性能不稳定，强烈依赖于热处理条件，热处理难度大。由于高温淬火不能完全抑制相分解，使淬火态合金的强度性质较高。将淬火态合金在400~600℃进行时效处理，合金可以进一步强化和硬化。图12.3-9示出了时效处理对合金的强度和硬度的影响。在两相区内利用调幅分解时效处理可获得高硬度高强度合金，但塑性却大大降低。在Au-Pt合金中添加少量Fe、Re、Mn等元素可加快时效过程和增大强化效应；添加Rh可以加宽两相区甚至改造Au-

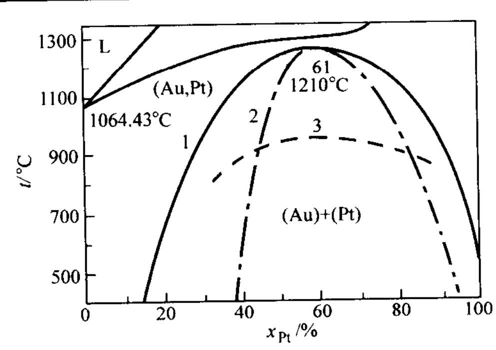
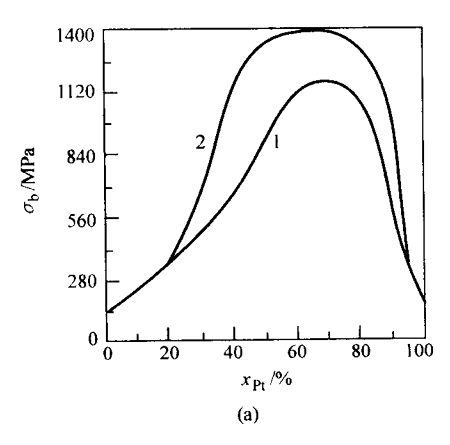


图12.3-8 Au-Pt系相图

1—固溶度曲线；2—计算调幅分解曲线；3—测定调幅分解曲线

Pt系为包晶型合金，从而明显改善合金的力学性能。单相固溶体合金电阻率较高和电阻温度系数较低，时效相分解促使电阻率降低和电阻温度系数增大。Au-Pt合金耐大多数酸、熔融碱和盐类的腐蚀，富Au合金也耐氰化物溶液腐蚀，但可被王水腐蚀。

含30%～50%Pt（质量分数）的Au-Pt合金因其高强度和高耐蚀性而用于制作人造纤维喷丝头，化学试验用坩埚与器皿。含5%～10%Pt（质量分数）的Au-Pt合金可用作滑动触头材料和仪表用张丝或弹簧材料。Au-Pt合金还可用来制做导电浆料、电阻浆料、薄膜电阻和其他薄膜器件。某些Au-Pt合金性能列于表12.3-25。



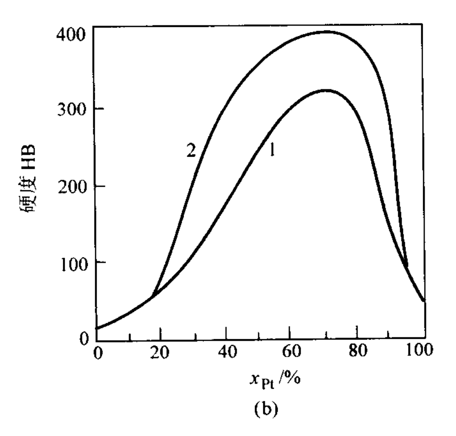


图12.3-9 时效处理对Au-Pt合金的强度（a）和硬度（b）的影响

1—淬火态；2—时效态

表12.3-25 某些Au-Pt合金性能①

合金成分（质量分数）/%	硬度 HV	比例极限 /MPa	抗拉强度 /MPa	电阻率 /μΩ·cm
Au-7Pt	60（—）	120	260（—）	10.2
Au-20Pt	110（100）	210	370（380）	30（20）
Au-30Pt	150（200）	250	500（720）	38（22）
Au-40Pt	220（360）	280	700（1 180）	40（23）
Au-50Pt	250（420）	—	820（1 400）	42（24）

① 性能数据取自曲线图，带有一定近似性；括号外为单相固溶体性能，括号内为时效态性能。

2.6 Au-Ti合金

富Au的Au-Ti合金为包晶合金。在包晶温度（1 123℃）Ti在Au中最大固溶度约12%Ti（摩尔分数）。随着温度降低，Ti的固溶度降低，在800℃和400℃，Ti的固溶度分别为1.2% Ti和0.4%Ti（质量分数）。合金具有明显沉淀硬化效应，其沉淀相为$TiAu_4$。对于1 mm棒试样而言，在400℃时效硬化峰值高于在500℃和600℃时效硬化峰值。箔材和细丝材时效硬化峰值远高于1 mm棒时效硬化峰值。这是因为箔材在大气中时效时，合金中的Ti溶质被充分氧化形成TiO_2并弥散分布在合金基体中，而在实体合金中这种内氧化效应不明显。因此，富Au的Au-Ti合金存在三种强化机制：固溶强化、沉淀强化（沉淀相$TiAu_4$）和TiO_2弥散强化（对箔材与细丝材）。在添加1%（质量分数）合金组元的所有Au基合金中，以400℃时效处理时测定和计算的沉淀相析出分量作为沉淀强化参数，Au-Ti合金的沉淀相析出分量值最大，沉淀强化效果最好。

Au-Ti合金中最具实用价值的合金是Au-1%Ti（质量分数）合金，它的某些性能列于表12.3-26中。这个合金呈黄色，是高强度高开金（23.76K）合金，按千分含量计，它被通称为990Au，可用来制作首饰和其他饰品。富Au的Au-Ti合金超细丝材具有优良键合特性，在大气中处理显示了良好稳定性，符合现代化高速自动键合技术要求，是高强度键合Au丝。

表12.3-26 Au-1%Ti（质量分数）合金强度性质

性质	退火态	冷加工态	时效态
硬度 HV	70	120	170～240
屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	90	300	360～660
拉伸强度 σ_b/MPa	280	340	500～740
伸长率 δ/%	40	2～8	2～3

2.7 Au-碱土金属合金

位于IA和IIA族中的碱金属与碱土金属在Au中固溶度和富Au化合物列于表12.3-27。这些元素具有低的密度与小的相对原子质量，它们常以微合金化元素加入Au中，显示固溶强化效应和沉淀强化效应。

表12.3-27 若干碱与碱土金属中Au中固溶度与富Au化合物

金属	密度 /g·cm⁻³	相对原子质量	固溶度（摩尔分数）/%	富Au化合物	金属	密度 /g·cm⁻³	相对原子质量	固溶度（摩尔分数）/%	富Au化合物
Li	0.53	6.9	40	Au_5Li_4	Be	1.85	9.0	0.2	Au_3Be
Na	0.97	23.0	极微	Au_2Na	Mg	1.74	24.3	25	$Au_{78}Mg_{22}$
K	0.86	39.1	极微	Au_5K	Ca	1.53	40.1	极微	Au_5Ca

在Au合金中，碱金属、碱土金属对Au有高的固溶强化效应，其中尤以Be为最高，这主要归因于它们对Au有相

对大的相对原子质量差和相对大的原子半径差，常以痕量（0.000 1% ~ 0.01%（质量分数））加入高纯 Au 中，借助其在 Au 合金中高的量浓度和大的晶格畸变可产生高的固溶强化效应，发展了高强度高纯 Au 材料，用作高强高开金首饰材料和高强度高纯键合 Au 丝。

2.8 Au－稀土（RE）合金

富 Au 的 Au-RE 为共晶合金，共晶反应为 L＝（Au）＋ Au_xRE，共晶温度介于 734℃（Au-Er 系）~ 890℃（Au-Lu 系）之间，共晶点 Au 含量介于 84.8%（Au-Lu 系）~ 91%（Au-La 系）（质量分数）之间。在共晶温度稀土（RE）金属在 Au 中最大固溶度和富 Au 的化合物列于表 12.3-28。

表 12.3-28 RE 金属在 Au 中最大固溶度 $x_{RE,max}$（摩尔分数）和富 Au 中间相

RE	$x_{RE,max}$/%	Au_xRE	RE	$x_{RE,max}$/%	Au_xRE	RE	$x_{RE,max}$/%	Au_xRE
Sc	8.8	Au_4Sc	Pm	—	—	Ho	3.92	Au_6Ho
Y	2.0	—	Sm	0.3	Au_6Sm	Er	5.7	Au_4Er
La	0.1	Au_6La	Eu	0	Au_5Eu	Tm	6.5	Au_4Tm
Ce	0.1	Au_6Ce	Gd	0.7	Au_6Gd	Yb	6.9	Au_4Yb
Pr	0.1	Au_6Pr	Tb	1.5	Au_6Tb	Lu	7.7	Au_4Lu
Nb	0.2	Au_6Nd	Dy	2.3	Au_6Dy			

稀土金属具有大的原子半径，其与 Au 的相对原子半径差介于 13.9%（Sc）和 41.8%（Eu）之间。在 Au-RE 合金中 RE 金属倾向于枝晶偏析和晶界偏析，RE 浓度过高会使合金出现脆化倾向。因此，稀土金属一般以微量或低浓度添加到 Au 或 Au 基合金中。稀土金属加入纯 Au 或 Au 合金中，可以增大晶格常数、细化晶体尺寸、提高再结晶温度、抑制回复软化、提高强度与硬度、增大电阻率和降低电阻温度系数。稀土金属对 Au 或 Au 合金的强化涉及如下机制：①固溶强化——稀土金属对 Au 的固溶强化效应仅次于碱金属与碱土金属，是 Au 的有效固溶强化元素，其中轻稀土金属固溶强化效应高于重稀土金属；②沉淀强化——稀土金属对 Au 有很高的沉淀强化和硬化效应，富 Au 合金的沉淀相即表 12.3-28 中的富 Au 中间相，某些合金的时效硬度见表 12.3-29；③稀土氧化物弥散强化；④细晶粒强化。

表 12.3-29 某些 Au-RE 合金的硬度 HV

合金成分（质量分数）/%	退火态	300℃时效	合金成分（质量分数）/%	退火态	300℃时效
Au-0.3Gd	30	63	Au-0.5Dy	29	75
Au-0.5Gd	48	85	Au-0.3Y	24	45
Au-0.5Tb	30	67	Au-0.5Y	38	174

微量或低浓度稀土金属加入 Au 或 Au 合金中，主要用于高强度键合金丝、高强度 24K 金饰品、电接触材料、精密电阻材料、滑动电触头摩擦副和其他需要高强度与高耐磨性的材料。

3 金的三元与多元合金

3.1 Au-Ag-Cu 合金

除靠 Au 角的富 Au 合金为单相固溶体之外，几乎所有三元合金都为两相合金。随着温度降低，源于 Ag-Cu 系的（Cu）＋（Ag）两相区不断扩大，而富 Au 单相区不断缩小。在 Au-Ag-Cu 合金中，Au 是影响合金化学稳定性的主要组元，Ag 与 Cu 的比例则影响合金的熔化温度与强度性质。在淬火态 Au-Ag-Cu 合金中，处在 Au 角的富合金的抗拉强度最低，随着合金化程度增大，强度提高。由于存在相分解，Au-Ag-Cu 合金具有明显的时效硬化效应，如图 12.3-10 所示。在固定 Au 含量合金中，随着 Cu/Ag 比例增大，合金硬度先增大而后降低，使硬度曲线呈峰型曲线。

Au-Ag-Cu 合金广泛地应用于精密仪表中做精密电阻材料，电位器绕阻材料和轻载荷电接触材料。常用的合金有：75Au-13Ag-12Cu、60Au-35Ag-5Cu 和 50Au-20Ag-30Cu（质量分数）等，它们具有较低的电阻率和较高的强度（见表 12.3-30），已成功地替代某些铂合金（如 Pt-Ir 合金）和钯合金（如 Pd-Ir 合金）。在合金中添加少量 Mn 可提高合金的电阻率，添加少量 Ni 和稀土金属可进一步提高合金的强度性质与耐磨性。Au-Ag-Cu 和 Au-Ag-Cu-Zn 合金是基本的牙科与饰品材料。Au-Ag-Cu 也是优良的钎焊材料，主要用于电子与真空器件、饰品和牙科材料的钎焊。Au-Ag-Cu 合金在不同应用中的特性，将在下面各章中分别予以讨论。

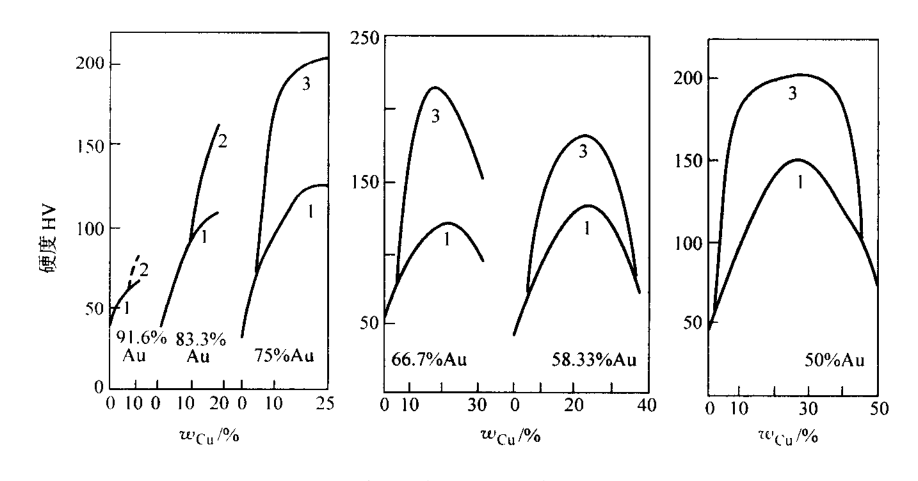


图 12.3-10 富 Au 的 Au-Ag-Cu 合金的时效硬化

1—淬火态；2—200 ~ 250℃时效；3—300℃时效

3.2 Au-Cu-Ni 合金

在此三元系中，除高 Ni 低 Cu 合金外，其他合金液相面与固相面很接近。在富 Au 角存在一个液相面低谷，谷的底边是从 82%Au-18%Ni（质量分数）合金至 80%Au ~ 20%Cu（质量分数）合金的连线。高温固态合金为单相固溶体；在

较低温度，源于Au-Ni合金的固溶体分解区随着温度降低而扩大，形成富Au与富Ni两相固溶体区。400℃以下，Au-Cu合金中形成的有序相可溶解3%～4%Ni（质量分数）。因此，Au-Cu-Ni三元合金有较显著的时效硬化现象。

成分接近液相面低谷的合金具有低熔点与低蒸气压，广泛用于电子与真空器件的钎焊。在Au-20%Cu（质量分数）合金中添加Ni可提高熔点与改善润湿性。含高Ni的Au-Ni-Cu合金则适于钎焊高镍合金和黑色金属。在Au-Cu-Ni合金加入Zn，可制成“白色金”，用做饰品材料。Au-Ni-Cu合金也用作电接触材料和精密电阻材料。在Au-Cu-Ni合金中常添加Zn、Mn、Pd、Rh和RE金属以改善合金的力学、电学与耐磨性质，构成Au-Cu-Ni-Zn、Au-Cu-Ni-Zn-Mn、Au-Cu-Ni-Pd-Rh、Au-Cu-Ni-Sm等四元与五元合金，它们都用作电接触材料，具有高可靠性和高耐磨性。某些典型合金的物理性能列于表12.3-31。

表12.3-30 某些Au-Ag-Cu合金的基本性能

合金成分（质量分数）/%	熔点/℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度HV		强度/MPa		电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-4}K^{-1}
			退火态	时效态	退火态	时效态		
Au-13Ag-12Cu	890	—	100	180	—	—	—	—
Au-20Ag-10Cu	986	15.05	70	—	—	—	14	3.2
Au-7.5Ag-30Cu	861	13.7	120	280	—	—	14	—
Au-29Ag-8.5Cu	1 014	14.4	90	260	—	—	12.5	—
Au-20Ag-30Cu	831	12.75	148	310	640	960	13.5	—
Au-35Ag-5Cu	950	14.3	—	303	390	700	12	0.69
Au-30Ag-7Cu-3Ni	—	—	—	—	720	1 000	13	—
Au-33.5Ag-3Cu-3Mn	—	—	—	—	500	850	25	1.75
Au-33.5Ag-3Cu-2.5Mn-0.5Gd	—	—	—	—	600	950	24	0.17

表12.3-31 Au-Cu-Ni系某些合金的物理性能（退火态合金）

合金成分①（质量分数）/%	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	电阻率 ρ/μΩ·cm	α（0～100℃） /10^{-4}K^{-1}	硬度HV		强度 /MPa	弹性模量 /GPa
					退火	时效		
Au-7.5Ni-1.5Cu	～1 000	17.5	18.5	6.1	165	—	540	—
Au-15Cu-10Ni	～950	—	28	3.4	230	270	780	106
Au-22Cu-2.5Ni-1Zn	915	14.7	20	4.4	220	—	700	108
Au-17Cu-2Ni-1Mn-0.7Zn	—	15.03	30	1.6	220	—	750	—

① 本表所列合金均有时效强化效应。

3.3 Au-Cu-Pd合金

此三元合金的液相面与固相面间有相当宽的间距。在650℃以上所有合金为单相固溶体；在650℃以下受Au-Cu和Pd-Cu二元系中有序化影响而出现相变。添加Pd可以增大基于AuCu和$AuCu_3$相的稳定性，添加Au则增大PdCu相的稳定性。在Au-Cu合金中加入Pd可提高合金的强度、电阻率和耐蚀性，同样Au也可提高Pd-Cu合金耐蚀性。基于其结构特性，所有高温淬火态合金硬度不高，具有良好塑性和可加工性。通过时效处理可增大合金的强度与改变合金电阻率。

Au-Cu-Pd和Au-Cu-Pd-Pt等三元与多元合金可用作电接触材料和时效硬化型牙科材料；Au-Cu-Pd合金也用做其液相线温度在910℃和1552℃之间的各种钎焊料。

3.4 Au-Ni-Cr合金

Au-Ni-Cr三元系相图未见报道。Au-Ni二元合金在高温为连续固溶体，低温出现相分解。Au-Cr二元合金为包晶系，Cr在Au中最大固溶度达49.7%Cr（摩尔分数）。Ni-Cr二元合金为共晶系，Cr在Ni中最大固溶度达51%Cr（摩尔分数）。因此，含低Ni、Cr浓度的Au基合金为单相固溶体合金，Ni和Cr含量较高时，合金具有时效强化效应。在Au-Ni-Cr三元合金中，Ni主要作为强化元素，但对电阻率亦有一定提高。图12.3-11显示了Ni含量对Au-0.7%Cr-Ni（质量分数）合金强度性质的影响。Cr是电阻敏感元素，随着Cr含量增大，Au-Cr和Au-Ni-Cr合金的电阻率明显增大，如图12.3-12所示。

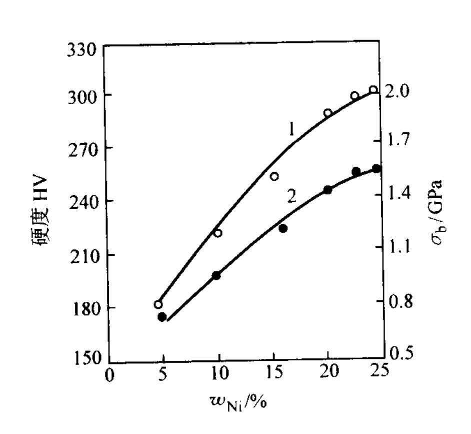


图12.3-11 Ni含量对Au-0.7%Cr-Ni合金强度（σ_b）和硬度（HV）的影响

1—HV；2—σ_b

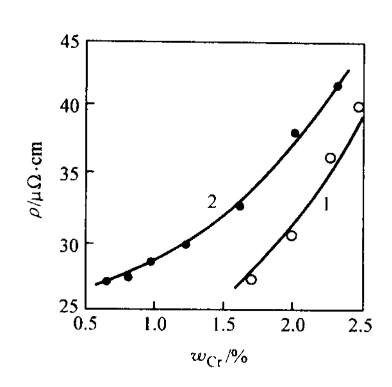


图 12.3-12　Cr 对 Au-Cr 和 Au-5%Ni-Cr 合金电阻率（ρ）的影响

1—Au-Cr 合金；2—Au-5%Ni-Cr 合金

富 Au 的 Au-Ni、Au-Cr 和 Au-Ni-Cr 合金具有良好的化学稳定性。Au-Cr 二元合金具有稳定的电阻率、低的电阻温度系数，可作为标准电阻材料。Au-Ni-Cr 合金是优良的精密电阻材料，常用作精密电位器绕组材料，因其接触电阻低，电接触可靠性好，在有机气氛中使用不产生“褐粉”现象，因而可代替 Pt 基和 Pd 基合金使用。某些 Au-Ni-Cr 及其改性合金的物理性能列于表 12.3-32。

Au-Ni-Cr 合金的强度性质不高，在高接触压力作用下，其耐磨性较低。向 Au-Ni-Cr 合金中添加稀土金属（如 Gd）、Rh、Cu 或提高其 Ni 含量，可提高强度性质和耐磨性，其中尤以添加少量稀土金属作用更显著。另外，Au-Ni-Cr 合金的性能也可通过添加 Mn、Sn 等元素获得改善。

3.5　Au-Ni-Fe 合金

Au-Ni-Fe 三元系相图未见报道。实用的 Au-Ni-Fe 和 Au-Ni-Fe-Zr 合金是在 Au-Ni 合金基础上添加少量 Fe 和 Zr 形成的。商用的 Au-5%Ni-1.5%Fe-0.5%Zr（质量分数）合金为单相固溶体，它具有如下物理性质：熔点 995℃，密度 17.7 g/cm^3，电阻率 45 $\mu\Omega\cdot cm$，电阻温度系数 $2.61\times10^{-4}/K$，抗拉强度 850 MPa，维氏硬度 240 HV。该合金耐腐蚀、电接触可靠、耐磨性高、抗有机气氛污染，可代替 Pt-8%Cu 和 Pd-40%Ag（质量分数）合金用作精密电阻合金。

表 12.3-32　Au-Ni-Cr 和改性 Au-Ni-Cr 合金（退火态）的物理性质

合金成分（质量分数）/%	熔点 /℃	密度 $g\cdot cm^{-3}$	ρ $/\mu\Omega\cdot cm$	$\alpha_{(0\sim100℃)}$ $/10^{-4}K^{-1}$	抗拉强度 σ_b/MPa	硬度 HV	伸长率 /%
Au-5Ni-1Cr	1 050	18.67	25	3.5	400	120	35
Au-5Ni-2Cr	1 050	17.8	40	1.1	440	140	30
Au-7Ni-1Cr	—	—	26	3.2	480	150	30
Au-20Ni-5Cr	—	—	65	10.2	—	—	—
Au-5Ni-0.6Cr-0.5Gd	—	—	24	3.7	550	160	—
Au-7Ni-0.5Cr-0.5Gd	—	—	23	3.0	570	170	—
Au-7Ni-0.5Cr-0.5Rh	—	—	24.6	3.4	540	150	—
Au-10Ni-3Cr-2Sn	—	15.9	62	4.5	—	—	—

3.6　Au-Pd-Fe（Cr、Mo、V）合金

含 40%～50%Pd（质量分数）的 Au-Pd 合金具有中等电阻率，但以 Au-Pd 合金为基础，添加其他对电阻敏感的过渡金属所形成的三元合金具有高的电阻率，构成发展高阻合金的基础。

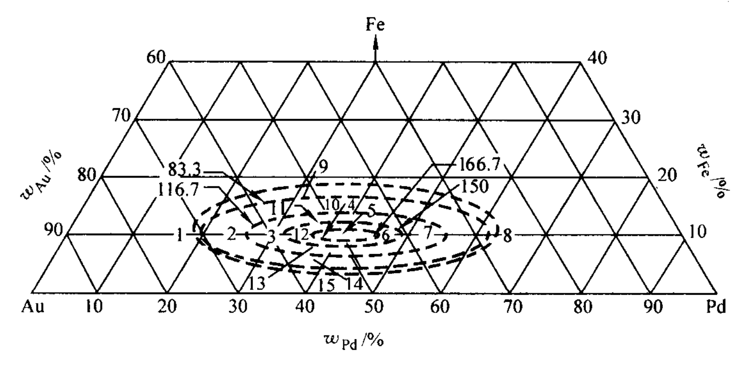


图 12.3-13　Au-Pd-Fe 合金电阻率曲线

3.6.1　Au-Pd-Fe 合金

此三元合金高温为单相固溶体，低温发生有序化转变。有序化使合金电阻率升高，电阻温度系数降低。图 12.3-13 示出了 Au-Pd-Fe 合金的等电阻率曲线，其中 1～15 号合金加工态与热处理合金电阻率值列于表 12.3-33。加工态 Au-Pd-Fe 合金的电阻率约在 50～85 $\mu\Omega\cdot cm$ 范围，经 500℃有序化热处理后，电阻率显著增高。在图 12.3-13 上，等电阻率值从外环线向中心逐渐升高，在 5 号合金（质量分数：Au-40.5Pd-10Fe）达到峰值（178.3 $\mu\Omega\cdot cm$）。位于 150 $\mu\Omega\cdot cm$ 等电阻率环线以外的合金，电阻温度系数保持为正值，位于该环内的合金，电阻率改变为负值，5 号合金电阻温度系数 $\alpha(0\sim100℃) = -2.8\times10^{-4}/K$。

表 12.3-33 图 12.3-13 中 1~15 号合金经 500℃ 退火后的电阻率

合金序号	ρ/μΩ·cm		合金序号	ρ/μΩ·cm		合金序号	ρ/μΩ·cm	
	加工态	退火态		加工态	退火态		加工态	退火态
1	71.7	75.8	6	70	175	11	58.3	150
2	76.7	111.6	7	61.6	133	12	83.3	171
3	76.7	153.3	8	52.2	61.6	13	78.3	143
4	76.7	175.0	9	45.8	45.8	14	74.1	90
5	71.1	178.3	10	51.6	101.6	15	60.8	65

有序化使合金电阻增大主要取决于 Au、Pd 和 Fe 原子在晶体中的相互排列，与畴的结构特征和其他相变无关。在 Au-Pd-Fe 合金中添加少量简单金属 Al、Ga、In、Sb、Tl 和过渡金属 Ti、Mo 等元素后，可进一步增大合金电阻率，降低电阻温度系数，增加电阻稳定性，其中以 Al 的作用最显著，Au-50Pd-11Fe-1Al（质量分数）合金的电阻率达到 230 μΩ·cm，而电阻温度系数接近于零。

3.6.2 Au-Pd-Cr（Mo，V）合金

1）Au-Pd-Cr 合金　Cr 是电阻敏感元素，它提高 Au-Pd 合金电阻率与降低电阻温度系数。

2）Au-Pd-Mo 合金　这个合金系的特点是具有高而稳定的电阻率和低电阻温度系数，几乎不受形变与热处理的影响；具有高强度（$\sigma_b \geq 1\ 100$ MPa），高耐磨性；良好延性，容易加工。三个典型合金是：Au-50Pd-5Mo，Au-55Pd-10Mo 和 Au-50Pd-20Mo（质量分数）。这些合金具有两相结构，其中一相含高浓度 Au。

3）Au-Pd-V 合金　这类合金具有较高强度（$\sigma_b >$ 740 MPa），高伸长率（$\delta \approx 30\%$），高而稳定的电阻率，低的电阻温度系数，300℃以下温度长时间退火电阻率不变。典型合金有：Au-10Pd-12V，Au-62.5Pd-10V 和 Au-20Pd-10V（质量分数）。在 Au-Pd-V 合金中添加 Co，可进一步降低电阻温度系数。

由于具有高电阻率、低电阻温度系数、高强度和高耐蚀性，Au-Pd-Fe（Cr、V、Mo）系合金是一类优良的电阻材料和电阻应变材料。某些典型高电阻合金列于表 12.3-34。

表 12.3-34 某些典型 Au-Pd 基高电阻合金及性能

合金成分（质量分数）/%	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-4}·K^{-1}	合金成分（质量分数）/%	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-4}·K^{-1}
Au-50Pd-4Cr	58.9	2.0	Au-50Pd-20Mo	120	1.2
Au-10Pd-12V	192	0	Au-50Pd-5Mo	80	2.6
Au-20Pd-10V	220	0.3	Au-55Pd-10Mo	108	1.2
Au-62.5Pd-10V	122	0	Au-40.5Pd-10Fe	180	-2.8
Au-48Pd-10Fe	165	0.2	Au-50Pd-10Fe	158	0.1
Au-50Pd-11Fe-1Al	230	0	Au-35.6Pd-6.3Fe-2In	132	—
Au-44.7Pd-9.4Fe-1.1Ga	188	—	Au-30.6Pd-4Fe-1.7Ti	162	0.2

3.7 Au-Pd-Pt 合金

固相面以下的高温区为连续固溶体，1 250℃以下受 Au-Pt 合金相分解影响形成两相固溶体区，随着温度降低两相区扩大。引入 Pd 增大低温两相区范围。

Au-Pd-Pt 合金具有明显时效硬化效应（见表 12.3-35），具有良好抗腐蚀、抗氧化性能，可用做人造纤维喷丝头和牙科材料。

表 12.3-35 1 100℃淬火态与 600℃时效态 Au-Pd-Pt 合金的硬度

合金成分（质量分数）/% Au Pt Pd	硬度 HV 淬火	硬度 HV 时效	合金成分（质量分数）/% Au Pt Pd	硬度 HV 淬火	硬度 HV 时效	合金成分（质量分数）/% Au Pt Pd	硬度 HV 淬火	硬度 HV 时效
70 20 10	104	192	60 35 5	177	265	30 60 10	224①	368
65 25 10	128	249	50 30 20	145①	290	10 80 10	142①	194②
65 20 15	104	210	35 35 30	163①	203	10 70 20	124①	155③

①1 000℃淬火态；② 550℃时效态；③ 450℃时效态。

4 弥散强化金合金

合金化虽可提高 Au 及其合金的强度性质，但却降低其导电率。如纯 Au 的导电率达到 70%IACS，而许多 Au 合金的电导率仅 4%~12%IACS。电导率减小也就降低了 Au 的载流能力。另外，添加元素可能降低 Au 合金耐蚀性，在表面形成氧化膜或其他膜层，使接触电阻升高。这对于在电器与电子工业中使用的 Au 合金是不利的。以 Al_2O_3、ThO_2、TiO_2、CeO_2、Y_2O_3 等氧化物弥散强化的 Au 可以明显地增加强度性质，包括硬度、室温与高温拉伸强度、持久强度、抗蠕变性质等，而对其电学性能（电阻率、电阻温度系数和热电势等）的影响却很小，即以氧化物弥散强化的 Au 保持了它的高导电率和耐蚀性，也增加了强度性质，同时还赋予一些纯 Au 或 Au 合金所不具备的新性质。

以氧化物弥散强化的 Au 可用作电接触材料，在大电流条件下显示了优良电接触特性，具有高的抗电弧侵蚀和抗粘连能力，其接触电阻与金属损失明显减小。纯 Au 和某些以氧化物弥散强化的 Au 在 80 A 起弧电侵蚀作用下操作 7 000 次的某些性能列于表 12.3-36。

表 12.3-36 纯 Au 和某些以氧化物弥散强化 Au 的性能

合金成分（质量分数）/%	接触电阻（3N 载荷）/mΩ	阳极失重 /mg	阳极相对失重 /%
Au	0.15	96.6	5.7
Au + 0.18Al_2O_3	—	85.4	4.9
Au + 0.26Y_2O_3	0.11	83.0	4.6
Au + 0.24TiO_2	0.08	78.7	4.5
Au + 0.20ThO_2	0.10	76.0	4.1
Au + 0.38CeO_2	0.25	< 1	< 0.05

5 微合金化金合金

5.1 微合金化元素

纯 Au 在工业中有广泛应用，但因其强度太低而使其应用受到限制。既要保持 Au 的高纯度，又要有足够强度，微合金化是最佳选择。另外许多 Au 基合金也需要通过微合金化进一步提高强度性质或改善其综合性能。

Au 的微合金化已被广泛研究，几乎所有金属和类金属都可用作 Au 的微合金化元素。若以提高强度性质为主要目的，则应选择具有高的强化效应的元素，它们有：①碱金属与碱土金属；②稀土金属；③B、Si 类金属；④Ti、Zr、Hf、Co 等过渡金属；⑤Cu、Al、Ge 等简单金属。这些元素的强化效应主要依赖于固溶强化与沉淀强化机制。若以调节 Au 的电学性质为目的，则应选择对电阻率敏感的元素作为微合金化元素，主要有 Cr、Mn、V、Fe 等。若以细化晶粒为主要目的，则应选择固溶度低和原子尺寸相差大的元素，如 Ir、Ru、Rh、Mo、W、Re、Zr、B 和稀土元素等。事实上，在实用 Au 与 Au 合金中，根据应用性能的需要，通常是将多种微合金化元素组合使用。

5.2 微合金化 Au 与 Au 合金

1）微合金化高纯 Au　键合 Au 丝要有高的纯度（≥99.99%Au），因此，微合金化元素总含量应在 0.000 1% ~ 0.01%（质量分数）之内。这类微合金化通常以一种元素为主体，兼配其他微合金化元素。主体微合金化元素有：Be、Cu、Ce、Ti 等，因而构成多种系列微合金化高强高纯键合 Au 丝。

2）微合金化商业纯 Au　24 K 金的纯度一般应不低于 99.5%Au，它的微合金化元素总含量应在 0.5% 以下。主要微合金化元素通常采用碱与碱土金属（如 Li、Mg、Be、Ca)、稀土金属（Ce、Gd、Er、Y 等)、类金属（Si、B)、简单金属（Cu、Al、Ag、Ge 等）和某些过渡金属（如 Co、Pt 等）以及它们的组合。这种微合金化的 24KAu 具有高强度，其抗拉强度比未经微合金化的 Au 高 3 倍，硬度高 2 倍以上，因而具有好的耐磨性，且性能稳定。

3）微合金化 Au 基合金　许多重要 Au 基合金，如 Au-Ni、Au-Ni-Cr、Au-Ag-Cu、Au-Ni-Cu 合金等，在一些使用中其强度与耐磨性不能满足要求。通过其含量在 0.5%（质量分数）以下的微合金化，可以提高再结晶温度，细化晶粒，提高强度、硬度和耐磨性。主要微合金化元素有：稀土金属、Co、Zr、Ir、Ru 等。另外，在这些 Au 合金中添加微量 Cr、Mn、Fe 等元素，可以调整合金的电学性能。

微合金化在 Au 与 Au 合金中有广泛应用，新的微合金化高性能材料将不断地开发利用。

编写：宁远涛（昆明贵金属研究所）

第 4 章　铂及其主要合金

铂族金属分属于元素周期表中第Ⅷ族的第二（Ru、Rh、Pd）和第三（Os、Ir、Pt）两个元素组。它们都含有较多的电子和未完全充满的 d 电子层，也称为 d 区元素。由于 d 电子对原子核正电荷起着有效的屏蔽作用，所以外层电子基本不受原子系数增加的影响，d 电子能参与化学反应导致生成的化合物有多种价态。又由于在 4d 和 5d 过渡金属之间存在 4f 的镧系元素，因镧系元素收缩，使得六种铂族金属有相似的原子、离子半径和相似的物理化学性质。从本章至第 6 章，将分别对铂、钯和铑、钌、铱、锇以及它们主要合金的基本性能作介绍，由于引自不同的文献，个别表间的同类数据可能略有差异。

在自然界中，Ru、Pd、Os、Ir、Pt 五种铂族金属都分别存在着数量不等的天然同位素，没有发现铑的（原子系数 45）天然同位素。表 12.4-1 列出了已发现的铂族金属天然同位素。

1　铂的基本性质

在铂族金属中，铂的历史最悠久，应用最广，其基本参数为：

原子系数	78	化学价	2，4
相对原子质量	195.09	配位数	12
晶体结构	面心立方	热离子发射电位	5.39 eV
原子直径	0.2769 nm	电负性	2.2
离子直径	0.128 nm	第一电离能	9.0 eV
晶格常数（20℃）	0.392 31 nm	第二电离能	18.56 eV
价电子	$5d^9 6s^1$	第三电离能	28.5 eV

1.1　铂的物理性质

1.1.1　铂的晶体学性质

铂族金属的基本晶体学数据见本篇第 6 章的表 12.6-2。近年对其中铂的晶体学特性有更详细的报道，其数据见表 12.4-2。在高温条件下，块状铂的实测热胀系数、相对长度变化、摩尔体积、密度等与表 12.4-2 的数据略有不同，另列于表 12.4-3 中。

表 12.4-1　铂族金属的天然同位素

Ru（原子系数 44）		Pd（原子系数 46）		Os（原子系数 76）		Ir（原子系数 77）		Pt（原子系数 78）	
同位素质量数	同位素丰度 /%	同位素质量数	同位素丰度 /%	同位素质量数	同位素丰度 /%	同位素质量数	同位素丰度 /%	同位素质量数	同位素丰度 /%
^{96}Ru	5.6	^{102}Pd	0.8	^{184}Os	0.018	^{191}Ir	38.5	^{190}Pt	0.014
^{98}Ru	1.9	^{104}Pd	9.3	^{186}Os	1.59	^{193}Ir	61.5	^{192}Pt	0.782
^{99}Ru	12.7	^{105}Pd	22.6	^{187}Os	1.64			^{194}Pt	32.965
^{100}Ru	12.6	^{106}Pd	27.2	^{188}Os	13.3			^{195}Pt	33.832
^{101}Ru	17.1	^{108}Pd	26.8	^{189}Os	16.1			^{196}Pt	25.142
^{102}Ru	31.5	^{110}Pd	13.5	^{190}Os	26.4			^{198}Pt	7.163
^{104}Ru	18.5			^{192}Os	41.0				

表 12.4-2　铂的晶体学特性

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 (δ_a/a) /%	点阵参数 a/nm	原子间距 /nm	原子体积 $/10^{-3}nm^3$	摩尔体积 $/10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	密度 $/g\cdot cm^{-3}$
0	0	-0.193 3	0.391 60	0.276 90	15.013	9.041	21.577
10	0.071	-0.193 3	0.391 60	0.276 90	15.013	9.041	21.577
20	0.51	-0.193 0	0.391 60	0.276 90	15.013	9.041	21.576
30	1.45	-0.192 1	0.391 61	0.276 91	15.014	9.041	21.576
40	2.61	-0.190 0	0.391 61	0.276 91	15.015	9.042	21.575
50	3.69	-0.186 9	0.391 63	0.276 92	15.016	9.043	21.573
60	4.60	-0.182 7	0.391 64	0.276 93	15.018	9.044	21.570
70	5.32	-0.177 7	0.391 66	0.276 95	15.020	9.045	21.567
80	5.89	-0.172 2	0.391 68	0.276 96	15.023	9.047	21.563
90	6.37	-0.166 0	0.391 71	0.276 98	15.026	9.049	21.559
100	6.77	-0.159 5	0.391 73	0.277 00	15.028	9.050	21.555
110	7.10	-0.152 5	0.391 76	0.277 02	15.032	9.052	21.550

续表 12.4-2

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 (δ_a/a) /%	点阵参数 a/nm	原子间距 /nm	原子体积 $/10^{-3}nm^3$	摩尔体积 $/10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}$	密度 $/g \cdot cm^{-3}$
120	7.37	-0.145 3	0.391 79	0.277 04	15.035	9.054	21.546
130	7.59	-0.137 8	0.391 82	0.277 06	15.038	9.056	21.541
140	7.78	-0.130 1	0.391 85	0.277 08	15.042	9.058	21.536
150	7.93	-0.122 3	0.391 88	0.277 10	15.045	9.060	21.531
160	8.07	-0.114 3	0.391 91	0.277 12	15.049	9.063	21.526
180	8.29	-0.098 0	0.391 98	0.277 17	15.056	9.067	21.515
200	8.46	-0.081 2	0.392 04	0.277 22	15.064	9.072	21.504
220	8.59	-0.064 2	0.392 11	0.277 26	15.072	9.076	21.493
240	8.70	-0.046 9	0.392 18	0.277 31	15.079	9.081	21.482
260	8.80	-0.029 4	0.392 24	0.277 36	15.087	9.086	21.471
280	8.89	-0.011 7	0.392 31	0.277 41	15.095	9.091	21.459
293.15	8.93	0	0.392 36	0.277 44	15.101	9.094	21.452
300	8.95	0.006	0.392 38	0.277 46	15.103	9.095	21.448
400	9.25	0.097	0.392 74	0.277 71	15.145	9.120	21.389
500	9.48	0.191	0.393 11	0.277 97	15.187	9.146	21.329
600	9.71	0.287	0.393 49	0.278 24	15.231	9.172	21.268
700	9.94	0.386	0.393 87	0.278 51	15.276	9.199	21.205
800	10.19	0.487	0.394 27	0.278 79	15.332	9.227	21.142
900	10.47	0.591	0.394 68	0.279 08	15.370	9.256	21.076
1 000	10.77	0.698	0.395 10	0.279 38	15.419	9.285	21.009
1 100	11.10	0.808	0.395 53	0.279 68	15.469	9.316	20.940
1 200	11.43	0.921	0.395 97	0.280 00	15.522	9.347	20.870
1 300	11.77	1.038	0.396 43	0.280 32	15.576	9.380	20.797
1 400	12.11	1.159	0.396 91	0.280 66	15.632	9.414	20.723
1 500	12.48	1.284	0.397 40	0.281 00	15.690	9.448	20.647
1 600	12.86	1.412	0.397 90	0.281 36	15.749	9.484	20.568
1 700	13.31	1.545	0.398 42	0.281 73	15.811	9.522	20.488
1 800	13.86	1.683	0.398 96	0.282 11	15.876	9.561	20.404
1 900	14.58	1.827	0.399 53	0.282 51	15.944	9.601	20.318
2 000	15.57	1.981	0.400 13	0.282 94	16.016	9.645	20.226
2041.3	16.07	2.047	0.400 39	0.283 12	16.047	9.664	20.187

表 12.4-3 大块铂材料的特性①

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 $(\delta L/L)$ /%	摩尔体积 $/10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}$	密度 $/g \cdot cm^{-3}$
1 300	11.79	1.039	9.380	20.797
1 400	12.16	1.160	9.414	20.723
1 500	12.56	1.285	9.449	20.648
1 600	13.01	1.414	9.485	20.567
1 700	13.56	1.549	9.523	20.485
1 800	14.26	1.690	9.563	20.400
1 900	15.17	1.839	9.605	20.310

续表 12.4-3

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 $(\delta L/L)$ /%	摩尔体积 $/10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}$	密度 $/g \cdot cm^{-3}$
2 000	16.40	2.000	9.650	20.214
2041.3	17.03	2.070	9.670	20.173

① 在低于 1 300 K 的温度范围，本表的数据与表 12.4-2 的数据相同。

1.1.2 铂的热学和热力学性质

1）铂族金属的热力学性质 表 12.4-4 ~ 表 12.4-8 分别列出了于 1996 年发表的按国际温标 ITS-90 测定和经过评估的六种铂族金属的主要热力学数据（标准大气压条件下）。

其中，铂的热力学数据在本节 2）中还另行列举。

表 12.4-4　铂族金属低温热力学性质

铂族金属	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
超导温度（T_c）/K	0.48	0.000 325	—	0.64	0.112 5	—
电子比热系数（γ）/$mJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$	3.00	4.65	9.42	2.05	3.20	6.54
德拜温度（θ_D）/K	550	512	272	467	420	236

表 12.4-5　铂族金属（固态）在 298.15 K 的热力学性质

铂族金属	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
摩尔比热容（c_p^o）/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	24.05	24.90	25.85	24.69	25.09	25.65
焓（$H_{298.15}^o - H_0^o$）/$J\cdot mol^{-1}$	4 577	4 914	5 444	4 992	5 266	5 694
熵（S^o）/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	28.50	31.56	37.64	32.56	35.49	41.53
升华热（$\Delta H_{298.15}^o$）/$kJ\cdot mol^{-1}$	649	558	377	788	670	565

表 12.4-6　铂族金属（气态）在 298.15 K 的热力学性质

铂族金属	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
摩尔比热容（c_p^o）/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	21.524	21.014	20.786	20.788	20.788	25.531
焓（$H_{298.15}^o - H_0^o$）/$J\cdot mol^{-1}$	6 235.2	6 206.6	6 197.4	6 197.4	6 197.4	6 576.6
熵（S^o）/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	186.509	185.827	167.066	192.579	193.584	192.409

表 12.4-7　铂族金属的熔化特性

铂族金属	Ru	Rh	Pd	Os①	Ir	Pt
熔点/K	2 606	2 236	1 828.0	3 400	2 719	2 041.3
熔化热（ΔH_s^o）/$kJ\cdot mol^{-1}$	39.0	27.3	16.6	70.0	41.3	21.3
熔化熵（ΔS_s^o）/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	15.0	12.2	8.8	20.6	15.2	10.4
熔化时的蒸气压/Pa	1.05	0.505	4.23	7.75	0.984	0.019

① 对于 Os 来说，这里的熔点实际是指其在 ITS-90 中的二次凝固点。

表 12.4-8　铂族金属的蒸气压与温度的对应关系

（续表 12.4-8）

蒸气压力/Pa	温度/K					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1×10^{-7}	1 684	1 468	1 060	2 048	1 751	1 489
1×10^{-6}	1 772	1 546	1 122	2 156	1 844	1 569
1×10^{-5}	1 871	1 634	1 191	2 277	1 949	1 659
1×10^{-4}	1 982	1 733	1 269	2 411	2 065	1 759
1×10^{-3}	2 107	1 845	1 359	2 563	2 197	1 872
1×10^{-2}	2 249	1 972	1 462	2 736	2 347	2 002
1×10^{-1}	2 412	2 119	1 582	2 934	2 520	2 156
1	2 602	2 293	1 725	3 163	2 721	2 339
1×10	2 842	2 508	1 899	3 435	2 976	2 556
1×10^2	3 134	2 772	2 120	3 793	3 288	2 821
1×10^3	3 498	3 102	2 400	4 239	3 681	3 149
1×10^4	3 965	3 530	2 765	4 810	4 193	3 567
1×10^5	4 588	4 110	3 259	5 571	4 894	4 122
NBP①	4 592	4 114	3 263	5 576	4 898	4 125

① NBP 是指在一个标准大气压（$1.013\ 25\times10^5$ Pa）下的正常沸点。

2）铂的热力学和热学性质　表 12.4-9 列出了铂在 1～298.15 K 温度范围内的低温摩尔比热容，表 12.4-10 列出了铂在 298.15～4 200 K 温度范围内的摩尔比热容及其他一些热力学数据。表 12.4-11 给出了在 1×10^5 Pa（1 bar）标准气压下测得的铂在 298.15～4 200 K 温度范围内的蒸气压。另外，在表 12.4-12 中归纳了铂的热导率特性，其中的表 12.4-12a 列出了过去大多数相关专著上报道的铂的热导率数据；表 12.4-12b 列举的是近年被《The conference proceedings of "Thermal Conductivity 17"》建议的数据。铂在不同温度的线胀系数见本篇第 6 章的表 12.6-6；铂的相对热膨胀数据见第 6 章的表 12.6-7。

表 12.4-9　铂的低温摩尔比热容

T/K	C_p^o/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	T/K	C_p^o/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	T/K	C_p^o/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
1	0.006 69	16	0.828	90	18.425
2	0.014 3	18	1.155	100	19.559
3	0.023 7	20	1.550	120	21.245
4	0.035 9	25	2.793	140	22.376
5	0.051 8	30	4.323	160	23.185
6	0.072 7	35	5.994	180	23.803
7	0.100	40	7.632	200	24.278
8	0.134	45	9.210	220	24.623
9	0.177	50	10.699	240	24.920
10	0.230	60	13.326	260	25.210
12	0.371	70	15.437	280	25.469
14	0.568	80	17.078	298.15	25.648
		固态		气态	
$\Delta H_{298.15}-\Delta H_0^o$/$J\cdot mol^{-1}$		5 694		6 576.6	
$\Delta S_{298.15}$/$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$		41.53		192.409	

注：1. C_p^o 在 30 K 以上的精确度为：±0.06 J/（mol·K）。
2. 本表数据对应于 1×10^5 Pa（1bar）的标准气压。

表 12.4-10 铂的中温和高温热力学数据

T/K	Pt的凝结相（固态，液态）				Pt的气相（气态，1 bar 标准气压）			
	C°_p /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H^\circ_T - H^\circ_{298.15}$ /J·mol⁻¹	S° /J·mol⁻¹·K⁻¹	$-(G^\circ_T - H^\circ_{298.15})/T$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	C°_p /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H^\circ_T - H^\circ_{298.15}$ /J·mol⁻¹	S° /J·mol⁻¹·K⁻¹	$-(G^\circ_T - H^\circ_{298.15})/T$ /J·mol⁻¹·K⁻¹
298.15	25.648	0	41.533	41.533	25.531	0	192.409	192.409
300	25.663	47	41.692	41.533	25.577	47	192.567	192.410
320	25.820	562	43.353	41.596	26.031	563	194.233	192.472
340	25.969	1 080	44.923	41.746	26.399	1 088	195.823	192.623
360	26.112	1 601	46.411	41.964	26.684	1 619	197.340	192.843
380	26.248	2 125	47.827	42.236	26.889	2 155	198.789	193.118
400	26.380	2 651	49.176	42.549	27.023	2 694	200.172	193.437
420	26.508	3 180	50.467	42.896	27.095	3 235	201.492	193.789
440	26.632	3 711	51.703	43.268	27.112	3 777	202.753	194.168
460	26.753	4 245	52.889	43.661	27.084	4319	203.958	194.568
480	26.870	4 781	54.030	44.069	27.108	4 860	205.109	194.983
500	26.986	5 320	55.130	44.490	26.923	5 400	206.210	195.410
600	27.534	8 046	60.099	46.688	26.191	8 058	211.059	197.628
700	28.049	10 828	64.382	48.917	25.349	10 635	215.032	199.840
800	28.545	13 655	68.160	51.091	24.591	13 131	218.366	201.953
900	29.036	16 535	71.551	53.179	23.965	15 557	221.225	203.939
1 000	29.531	19 463	74.635	55.173	23.468	17 928	223.723	205.795
1 100	30.040	22 441	77.474	57.073	23.083	20 255	225.941	207.528
1 200	30.575	25 472	80.110	58.884	22.791	22 548	227.937	209.147
1 300	31.144	28 557	82.580	60.613	22.574	24 815	229.752	210.663
1 400	31.757	31 702	84.910	62.266	22.418	27 065	231.419	212.087
1 500	32.422	34 911	87.123	63.850	22.313	29 301	232.962	213.428
1 600	33.150	38 189	89.239	65.371	22.249	31 529	234.399	214.694
1 700	33.949	41 543	91.272	66.835	22.220	33 752	235.747	215.893
1 800	34.829	44 981	93.237	68.248	22.219	35 973	237.017	217.032
1 900	35 799	48 512	95.146	69.613	22.241	38 496	238.219	218.116
2 000	36.869	52 144	97.009	70.937	22.283	40 422	239.361	219.150
2 041.3（固态）	37.314	53 677	97.767	71.472	22.305	41 343	239.816	219.563
2 041.3（液态）	36.432	75 006	108.216	71.472	22.305	41 343	239.816	219.563
2 200	36.432	80 788	110.944	74.222	22.412	44 891	241.490	221.085
2 400	36.432	88 075	114.114	77.416	22.584	49 390	243.447	222.868
2 600	36.432	95 361	117.030	80.353	22.784	53 926	245.263	224.522
2 800	36.432	102 647	119.730	83.070	23.001	58 505	246.959	226.065
3 000	36.432	109 934	122.243	85.599	23.226	63 127	248.554	227.511
3 200	36.432	117 220	124.595	87.963	23.453	67 795	250.060	228.874
3 400	36.432	124 507	126.803	90.184	23.678	72 508	251.489	230.162
3 600	36.432	131 793	128.886	92.277	23.898	77 266	252.848	231.385
3 800	36.432	139 079	130.856	94.256	24.111	82 067	254.146	232.549
4 000	36.432	146 366	132.724	96.133	24.318	86 910	255.388	233.660
4 200	36.432	153 652	134.502	97.918	24.517	91 794	256.579	234.724

表 12.4-11 铂的蒸气压数据

温度 /K	蒸气压 /Pa	ΔG° /J·mol^{-1}	ΔH° /J·mol^{-1}	温度 /K	蒸气压 /Pa	ΔG° /J·mol^{-1}	ΔH° /J·mol^{-1}
298.15	7.89×10^{-87}	520 016	565 000	1 900	1.68×10^{-3}	282 844	554 684
400	1.26×10^{-61}	504 645	565 043	2 000	9.68×10^{-3}	268 574	553 278
500	7.23×10^{-47}	489 540	565 080	2 041.3（固）	1.90×10^{-2}	262 702	552 666
600	4.96×10^{-37}	474 436	565 012	2 041.3（液）	1.90×10^{-2}	262 702	531 337
700	5.29×10^{-30}	459 354	564 809	2 200	1.81×10^{-1}	241 901	529 103
800	9.77×10^{-25}	444 310	564 776	2 400	2.00	215 915	526 315
900	1.21×10^{-20}	429 316	564 022	2 600	1.51×10	190 161	523 565
1 000	2.27×10^{-17}	414 378	563 465	2 800	8.49×10	164 614	520 858
1 100	1.07×10^{-14}	399 500	562 814	3 000	3.76×10^{2}	139 264	518 193
1 200	1.80×10^{-12}	384 684	562 076	3 200	1.37×10^{3}	114 085	515 575
1 300	1.37×10^{-10}	369 935	561 258	3 400	4.28×10^{3}	890 75	513 001
1 400	5.57×10^{-9}	355 251	560 363	3 600	0.117×10^{5}	64 211	510 473
1 500	1.38×10^{-7}	340 633	559 390	3 800	0.287×10^{5}	39 489	507 988
1 600	2.26×10^{-6}	326 083	558 340	4 000	0.639×10^{5}	14 892	505 544
1 700	2.67×10^{-5}	311 601	557 209	4 200	1.316×10^{5}	9 585	503 142
1 800	2.38×10^{-4}	297 189	555 992				

注：本表数据对应于 1×10^{5} Pa（1bar）标准气压。

表 12.4-12a 铂的热导率

温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}
0	0	13	1 010	70	90	700	72.3
1	231	14	930	80	84	800	72.9
2	460	15	840	90	81	900	73.7
3	679	16	760	100	79	1 000	74.8
4	880	18	610	150	76.2	1 100	76.0
5	1 050	20	490	200	74.8	1 200	77.5
6	1 180	25	315	250	73.7	1 300	79.1
7	1 260	30	228	273	73.4	1 400	80.7
8	1 290	35	180	300	73.0	1 500	82.4
9	1 280	40	151	350	72.6	1 600	84.2
10	1 230	45	132	400	72.2	1 700	86.0
11	1 170	50	118	500	71.9	1 800	87.7
12	1 090	60	101	600	72.0		

表 12.4-12b 铂的热导率

温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	温度 /K	热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}
20	475	300	71.6	800	75.2	1 500	88.4
40	141	350	71.6	900	76.6	1 600	90.6
60	95	400	71.8	1 000	78.1	1 700	92.7
80	83	450	72.0	1 100	79.9	1 800	94.5
100	78	500	72.2	1 200	81.8	1 900	96.0
200	72.6	600	73.0	1 300	83.9	2 000	97.4
273	71.7	700	74.0	1 400	86.1		

1.1.3　铂的力学性质

1）铂的硬度　对于工业用纯铂（99.95% Pt），在 700℃ 退火后，硬度为 37 ~ 42 HV。50% 冷加工变形后，硬度为 90 ~ 95 HV。从电解液中沉积出的铂层硬度大约为 600 HV。轧制变形和退火对铂硬度的影响示于图 12.4-1。一些合金化添加成分对铂合金硬度的影响示于图 12.4-2。

2）铂的抗拉强度及伸长率　对于工业用纯铂(99.95% Pt)，在 700℃ 退火后，抗拉强度为 125 ~ 165 MPa，伸长率为 30% ~ 40%（50 mm 中）。50% 冷加工变形后，抗拉强度为 205 ~ 240 MPa，伸长率为 1% ~ 3%（50 mm 中）。

3）铂的弹性性质　表 12.4-13 列出了温度对铂的弹性性质的影响。表中 E 为弹性模量；G 为切变模量；泊松比 ν 以两种方式表示，ν_D 由材料的特征纵向倍率密集度（the dispersion of the characteristic frequencies）确定，$\nu_{E/G}$ 由关系式 $\nu_{E/G} = E/(2G) - 1$ 确定；如果这两个值相同，那么该样品就是各相同性或准各相同性的。

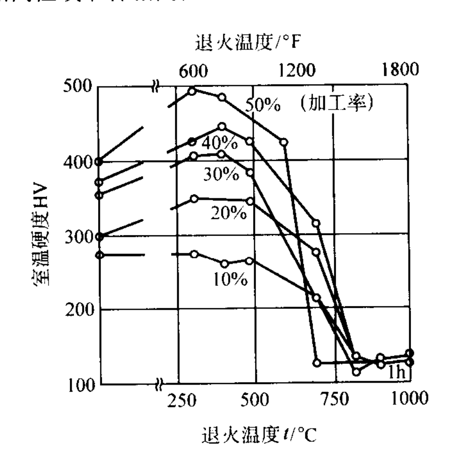


图 12.4-1　铂（纯度 99.9%）经轧制退火后的室温硬度（退火时间 1 h）

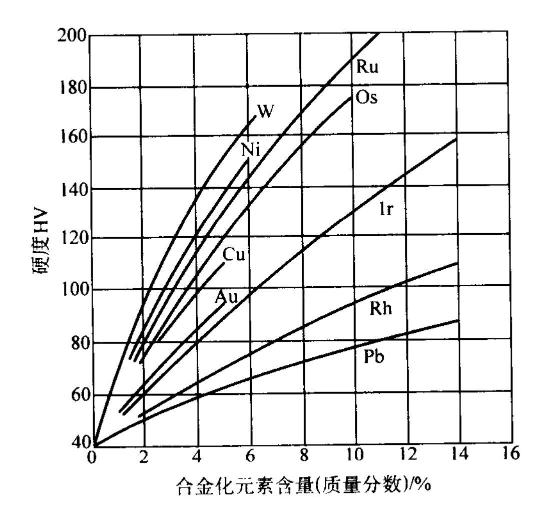


图 12.4-2　不同合金化元素对退火态铂基合金硬度的影响

表 12.4-13　铂的弹性性质

温度 /℃	弹性模量 E /GPa	ν_D	切变模量 G /GPa	$\nu_{E/G}$
25	164.6	0.396	54.2	0.518
200	159.3	0.389	52.9	0.506
400	153.3	0.401	51.1	0.500
500	149.1	0.403	50.0	0.491
600	145.6	0.406	48.9	0.489
700	141.9	0.409	47.7	0.487
800	137.8	0.396	46.6	0.479
900	132.7	0.399	—	—

铂的弹性模量、切变模量和泊松比随温度的变化示于图 12.4-3 中。

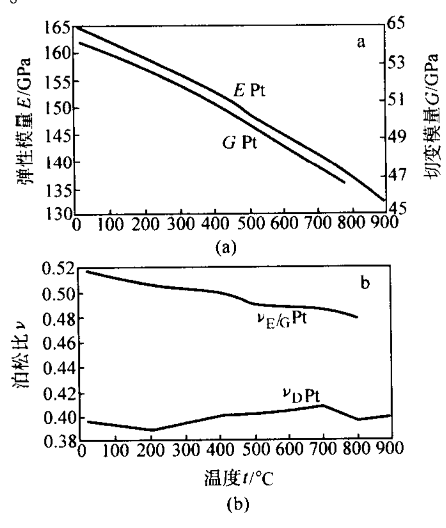


图 12.4-3　铂的弹性模量、切变模量（a）和泊松比 ν （b）与温度的关系

4）铂的质量特性　铂的理论密度在 0℃ 时为 21.459 g/cm³，在 20℃ 时为 21.45 g/cm³。生产中在 20℃ 时实际测得的数据为 21.3 ~ 21.5 g/cm³；铂的冷加工密度较退火态的为低，在 20℃ 时，前者为 21.21 g/cm³，后者为 21.43 g/cm³。

5）铂的加工特性　铂在加工过程中的热处理温度取决于材料的纯度和预先冷加工量的大小。图 12.4-1 显示了纯度为 99.9% 的铂在冷轧时变形量对材料硬度的影响，这个纯度的铂在同样的温度热处理后，其晶粒尺寸的大小几乎完全取决于预先的变形量。铂可以在空气环境中退火，但过于频繁的热处理可能会导致晶粒出现不可忽视的长大，并在之后的加工变形中出现橙皮状的鳞剥。为了防止这种情况，每次退火前的加工变形量应不低于 30%。图 12.4-4 和图 12.4-5 分别是纯度为 99.99% 以上的高纯铂的加工硬化曲线和硬度随退火温度变化的曲线。

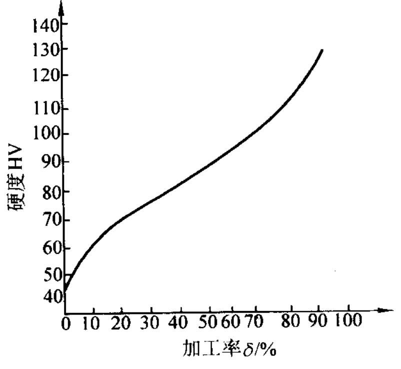


图 12.4-4　高纯铂的加工硬化曲线

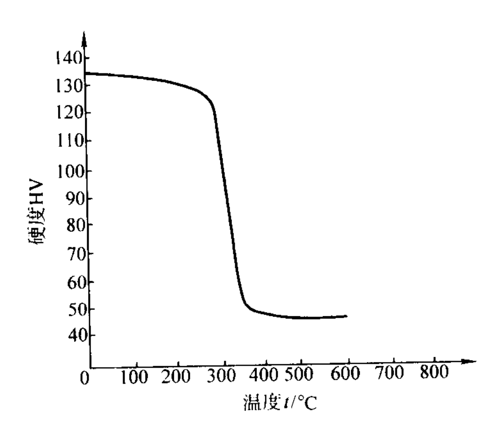


图 12.4-5 高纯铂的退火曲线

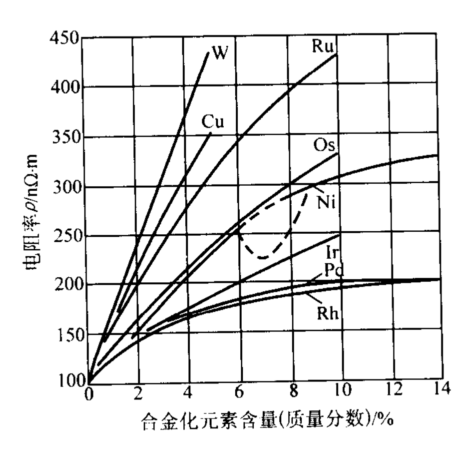


图 12.4-6 不同合金化元素对铂电阻率的影响

1.1.4 铂的电学性质

1）铂的电阻率 铂族金属都有较高的电阻率，可能这是由于铂族金属的d层电子不仅不参加电传导，而且对传导电子产生称之为d-s散射的散射作用。因此，对于周期表中同一周期的铂族元素，随着原子系数的增加，d层逐渐充满电子，d-s散射减弱，电阻率也逐渐降低，这导致铑、铱的电阻率分别比钌、锇的低。对于铂、钯来说，可能是由于这两个元素存在磁散射，所以它们的电阻率仍较高。

被大多数相关专著报道的，在0～900℃温度范围内铂的电阻率数据列于表12.4-14a中。近年被《The conference proceedings of "Thermal Conductivity 17"》建议的，在20～2 000 K温度范围内铂的电阻率数据列于表12.4-14b中。合金化对铂的电阻率有明显的影响，图12.4-6显示了20℃时，含量为0%～14%的部分合金元素对铂电阻率的影响。

表 12.4-14a 铂的电阻率

温度/℃	电阻率 ρ/nΩ·m	温度/℃	电阻率 ρ/nΩ·m	温度/℃	电阻率 ρ/nΩ·m
0	98.47	400	246.1	800	376.5
100	137.0	500	280.3	900	406.3
200	174.4	600	313.5		
300	210.8	700	345.6		

表 12.4-14b 铂的电阻率

温度 T/K	电阻率 ρ/nΩ·m	温度 T/K	电阻率 ρ/nΩ·m	温度 T/K	电阻率 ρ/nΩ·m	温度 T/K	电阻率 ρ/nΩ·m
20	0.3669	300	108.71	800	289.96	1 500	497.4
40	4.038 1	350	128.05	900	322.92	1 600	523.4
60	11.186	400	147.12	1 000	354.73	1 700	549.3
80	19.531	450	165.92	1 100	385.40	1 800	575.1
100	28.040	500	184.45	1 200	415.0	1 900	601.1
200	69.169	600	220.70	1 300	443.5	2 000	627.6
273	98.2	700	255.88	1 400	470.9		

2）铂的电阻温度系数 铂的电阻温度系数随温度的升高有所降低，表12.4-15列出了在不同温度范围的铂电阻温度系数。

表 12.4-15 铂的电阻温度系数

温度范围/℃	0～100	100～500	500～1 000	1 000～1 500
电阻温度系数/K^{-1}	0.003 927	0.003 618	0.003 309	0.002 995

1.1.5 铂的光学性质

铂的颜色为银白色。铂的折射率、衰减系数和反射率均随入射光波长的增加而加大。其中，铂的反射率随入射光波长的变化见本篇第6章的图12.6-11；铂的部分光学性质见表12.4-16。实验发现，铂的光学性质与其存在的形态有很大关系。例如，从表12.6-17可以看出，在入射光波长均为589 nm的情况下，块状铂的反射率与电沉积铂的反射率有较大的差异。

表 12.4-16 铂的部分光学性质

入射光波长/nm	265	404	600	800	1 000	1 500	2 000	4 000	7 000
折射率 n	0.94	1.44	2.03	2.64	3.06	4.20	4.74	5.60	9.75
衰减系数 κ	1.96	2.98	4.10	5.12	6.06	7.73	8.87	16.0	24.0
反射率 R/%	50.6	61.2	68.8	73.2	76.9	80.6	83.0	92.5	94.7

表 12.6-17 不同形态铂的反射率

性能	块状材料	电沉积层		
光波长/nm	589	441	589	668
反射率/%	70.1	58.4	59.1	59.4

1.1.6 铂族金属的磁化性质

在外磁场中，金属会产生与该磁场强度成比例的磁矩 M，其比例系数称为金属的体磁化强度（χ_v）。通常用磁化率（$\chi_m = \chi_v/\rho$）为单位表征金属的磁化敏感特性，这里 ρ 为金属的密度（单位为 kg/m^3）。金属在外磁场中的磁矩是有方向性的，可能与外磁场的方向相同，也可能与其相反。这相应地表现在它们磁化率的符号上，$\chi_m > 0$ 的金属称为顺磁体，$\chi_m < 0$ 的金属称为抗磁体。在贵金属中，只有金和银是抗磁体，其余六种铂族金属元素都是顺磁体。表12.4-18分别列出了在80～1 850℃温度范围内六种铂族金属的磁化率。

1.2 铂的化学性质

铂的基础化合物和配合物将在本篇第14章中详细阐述，本节主要介绍铂的腐蚀和氧化性质。

1.2.1 铂的抗腐蚀性质

铂是低活性的化学元素，具有优良的抗酸、碱腐蚀的性能，甚至在1 095℃的高温下也能保持抗浓硫酸腐蚀的能力。

表 12.4-18 铂族金属的磁化率

温度/K	磁化率 $\chi_m/10^{-9}m^3\cdot kg^{-1}$					
	Pt (99.999%)	Pd (99.9%)	Ru (99.9%)	Rh (99.99%)	Ir (99.999%)	Os (99.97%)
80	1.070	7.213	0.381	0.974	0.116 6	0.067 8
100	1.068	7.146	0.381	0.978	0.118 2	0.067 7
150	1.055	6.735	0.383	0.987	0.120 0	0.067 5
200	1.030	6.225	0.384	1.007	0.122 2	0.067 8
250	1.000	5.700	0.385	1.023	0.123 4	0.068 3
300	0.985	5.155	0.385	1.043	0.125 5	0.069 0
350	0.943	4.643	0.387	1.061	0.127 9	0.069 9
400	0.907	4.231	0.391	1.084	0.130 7	0.070 7
450	0.869	3.897	0.395	1.106	0.133 4	0.071 7
500	0.835	3.607	0.398	1.126	0.135 9	0.072 7
550	0.804	3.358	0.404	1.151	0.138 9	0.074 0
600	0.778	3.144	0.411	1.178	0.142 1	0.075 2
650	0.754	2.947	0.420	1.203	0.145 1	0.076 5
700	0.733	2.705	0.430	1.230	0.148 3	0.078 0
750	0.712	2.601	0.441	1.245	0.151 8	0.079 4
800	0.694	2.449	0.453	1.282	0.156 1	0.080 8
850	0.677	2.314	0.463	1.316	0.161 2	0.082 3
900	0.606	2.201	0.473	1.335	0.165 9	0.084 0
950	0.641	2.093	0.483	1.371	0.171 0	0.085 8
1 000	0.623	1.981	0.494	1.397	0.176 1	0.087 8
1 050	0.607	1.875	0.505	1.424	0.181 7	0.089 0
1 100	0.590	1.780	0.517	1.451	0.187 0	0.092 2
1 150	0.576	1.699	0.529	1.479	0.192 2	0.094 8
1 200	0.560	1.626	0.541	1.503	0.197 7	0.097 5
1 250	0.545	1.556	0.552	1.526	0.202 8	0.100 3
1 300	0.533	1.495	0.563	1.549	0.207 8	0.103 6
1 350	0.522	1.434	0.577	1.573	0.213 8	0.107 2
1 400	0.512	1.376	0.592	1.598	0.218 8	0.110 5
1 450	0.503	1.322	0.608	1.618	0.223 4	0.114 0
1 500	0.494	1.272	0.621	1.635	0.229 7	0.117 8
1 550	0.486	1.232	0.635	1.652	0.235 5	0.121 8
1 600	0.479	1.199	0.651	1.669	0.241 0	0.126 2
1 650	0.472	1.172	0.664	1.692	0.246 4	0.130 8
1 700	0.467	1.144	0.676	1.714	0.251 8	0.135 6
1 750	0.462	1.124	0.689	1.726	0.258 4	0.140 3
1 800	0.458	1.104	0.705	1.744	0.264 5	0.145 2
1 850	0.452	1.043	0.719	1.779	0.271 8	0.150 4

室温下，只能够被王水缓慢腐蚀。从整个铂族金属来看，致密的铂族金属对常见的单一酸、碱基本上呈惰性，但耐蚀程度有所不同。从与最常用试剂反应的能力综合考虑，铂族金属的耐蚀性按下列顺序减弱：铱→钌→铑→锇→铂→钯。

表 12.4-19 列出了六种铂族金属元素耐一些主要化学试剂腐蚀的能力。需要强调指出的是，该表只能给出定性的概念，铂族金属与试剂的反应在很大程度上还取决于它们的存在形态、分散程度、试剂浓度和外界条件。

铂族金属在微小颗粒状态时，耐蚀性明显下降。例如：在细粉状或海绵状态下，钌、铑、钯、易溶于次氯酸盐的碱

表 12.4-19　铂族金属的耐腐蚀性能

腐蚀介质	温度/℃	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
浓 H_2SO_4 溶液	20	A	A	A	A	A	A
过硫酸溶液	100	A	C	B	A	A	A
过硫酸溶液	250	B	B	A	A	B	A
H_3PO_4 溶液	20	A	A	A	A	—	A
H_3PO_4 溶液	100	A	B	A	A	D	A
$HClO_4$ 溶液	20	A	A	—	—	—	—
$HClO_4$ 溶液	100	A	C	A	—	—	A
HNO_3 溶液，浓度 70%	20	A	D	A	A	C	A
HNO_3 溶液，浓度 70%	100	A	D	A	A	D	A
HNO_3 溶液，浓度 95%	20	A	D	A	A	D	A
HNO_3 烟雾	20	A	D	A	A	D	A
王水	20	D	D	A	A	D	A
王水	沸腾	D	D	A	A	D	A
HF 溶液，浓度 40%	20	A	A	A	A	A	A
HCl 溶液，浓度 36%	20	A	A	A	A	A	A
HCl 溶液，浓度 36%	100	B	B	A	A	C	A
HBr 溶液	20	B	D	B	A	A	A
HBr 溶液	100	D	D	C	A	C	A
HI 溶液	20	A	D	A	A	B	A
HI 溶液	100	D	—	A	A	C	A
冰醋酸	100	A	A	A	A	—	A
Cl_2 气体（干）	20	B	C	A	A	A	A
Cl_2 气体（湿）	20	B	D	A	A	C	A
Cl_2 气体（过饱和）	20	A	A	A	A	—	A
Br_2 气体（干）	20	C	D	A	A	D	A
Br_2 气体（湿）	20	C	D	A	A	B	A
Br_2 气体（过饱和）	20	A	B	A	D	—	B
Br_2 气体，浓度 62%	20	B	D	B	A	A	A
Br_2 气体，浓度 62%	100	D	D	C	A	C	A
I_2 气体，（干）	20	A	A	A	A	B	A
I_2 气体，（湿）	20	A	B	B	A	A	A
I_2 乙醇（碘酒）	20	A	B	B	A	—	A
S_2 气体	100	A	A	A	A	A	A
H_2S 气体	20	A	A	A	A	A	A
NaClO 溶液	20	A	C	B	—	D	D
NaClO 溶液	100	A	D	B	B	D	D
KCN 溶液	20	A	C	—	—	—	—
KCN 溶液	100	C	D	—	—	—	—
$HgCl_2$ 溶液	100	A	A	A	A	A	—
$CuCl_2$ 溶液	100	A	B	—	—	—	—
$CuSO_4$ 溶液	100	A	A	A	A	A	—
$Al_2(SO_4)_3$ 溶液	100	A	A	A	A	—	A

续表 12.4-19

腐蚀介质	温度/℃	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
$FeCl_3$ 溶液	20	—	C	A	A	C	A
$FeCl_3$ 溶液	100	—	D	A	A	D	A
K_2SO_4 溶液	20	B	C	C	A	B	B
NaOH 溶液	20	A	A	A	A	A	A
KOH 溶液	20	A	A	A	A	A	A
NH_4OH 溶液	20	A	A	A	A	A	A
熔融硫酸钠		B	C	C	—	B	B
熔融苛性钠		B	B	B	B	C	C
熔融苛性钾		B	B	B	B	C	C
熔融过氧化钠		D	D	B	C	D	C
熔融碳酸钠		B	B	B	B	B	B
熔融硝酸钠		A	C	A	A	D	A

注：A 表示不腐蚀；B 表示轻微腐蚀；C 表示腐蚀；D 表示强烈腐蚀；—表示暂无完整实验数据。

性溶液，铑能溶于熔融的硫酸氢钾，钯能溶于硝酸和盐酸；锇粉能溶于硝酸、热浓硫酸、NaClO 溶液等，当有氧存在时还可溶解于盐酸。铱粉可与熔融态的 KNO_3 及 KOH 的混合物起反应，生成铱酸盐；高分散状态的铱粉还可部分溶于热的盐酸。在实际应用中，载体催化剂表面高分散态的铂几乎能全部溶解于热的盐酸或硫酸溶液。

1.2.2　铂的抗氧化性质

在铂族金属中，铂与氧的亲和力最小，当铂在空气或含氧的气氛中加热时，会生成氧化物，使样品质量略有增加；但当温度继续升高，则氧化物分解，样品质量开始略减。温度升高至 1 100℃以上，质量损失加快。图 12.4-7 示出了在高温空气中，铂的单位表面积氧化失重与温度及时间的关系。表 12.4-20 列出了铂的主要氧化物。

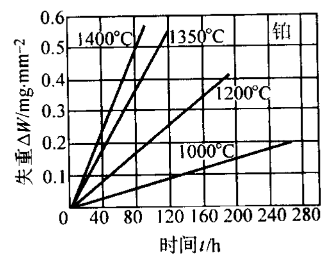


图 12.4-7　铂的高温氧化失重与温度及时间的关系

表 12.4-20　铂的氧化物和水合氧化物

氧化物	颜色	基 本 性 质
PtO	黑	在空气中，1 100℃开始分解；在 H_2 中，560℃开始分解 不能溶于水、乙醇和 HCl；可溶于王水
Pt_3O_4	黑	不能溶于水和各种酸
PtO_2	黑	在空气中，620℃开始分解。不能溶于水、HCl 和王水
PtO_3	红棕	在室温下发生缓慢分解
$PtO_2\cdot 3H_2O$	黄	能溶于酸
$PtO_2\cdot 2H_2O$	棕	能溶于酸
$PtO_2\cdot H_2O$	黑	不能溶于酸和王水

1.2.3　铂族金属的原子价

铂族金属的外层为 s 及 d 电子，这些电子都能参加成键，因而铂族金属具有多种价态。当某些配位体存在时，由于能生成稳定的配位化合物，使一些在通常情况下不稳定的价态也得以存在，表 12.4-21 列出了铂族金属可能出现的原子价态。

表 12.4-21　铂族金属的原子价态

在元素周期表中的位置	第四周期元素			第五周期元素		
元素名称	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
价电子	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
常见稳定价态	+2	+3	+2	+3	+4	+2
	+3		+4	+4		+4
	+8			+6		
				+8		
只与某些配位体结合的价态	-2	-1	0	-2	-2	0
	0	0	+1	0	-1	+1
	+1	+1		+1	0	+5
		+5		+5	+1	
				+7	+5	
其他价态	+4	+2		+2	+2	+6
	+5	+4			+3	
	+6	+6			+6	
	+7					

铂族金属的性质与其在周期表中纵向排列的位置关系较为密切，即钌更类似于锇，铑更类似于铱，钯更类似于铂。例如：在生成高氧化态（+8 价）化合物方面，锇、钌非常相似；铑、铱的化学性质很接近，在冶金和提纯过程中很难将它们分离开来；铂、钯的常见价态（+2、+4）是相同的；等等。

1.2.4　铂族金属的标准电极电势

在水溶液中，可把有电子参与的反应看作是一种电极过程，其氧化还原电势可用于判断其氧化还原能力，并作为金属活泼性的表征。表 12.4-22 列出了在 25℃温度条件下，铂族金属的标准电极电势。

表 12.4-22　铂族金属的标准电极电势（25℃）

		电极反应	标准电势 E /V
酸性溶液	Pt	$Pt^{2+} + 2e \longrightarrow Pt$	1.2（计算）
		$PtBr_4^{2-} + 2e \longrightarrow Pt + 4Br^-$	0.581
		$PtCl_6^{2-} + 2e \longrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68
		$PtCl_4^{2-} + 2e \longrightarrow Pt + 4Cl^-$	0.73
		$PtO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Pt^{2+} + 2H_2O$	0.84
		$Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow Pt + 2H_2O$	0.98
		$PtO_3 + 2H^+ + 2e \longrightarrow PtO_2 + H^2O$	2.00
	Pd	$Pd^{2+} + 2e \longrightarrow Pd$	0.987
		$PdBr_4^{2-} + 2e \longrightarrow Pd + 4Br^-$	0.60
		$PdCl_4^{2-} + 2e \longrightarrow Pd + 4Cl^-$	0.62
		$PdO_2 + 4H^+ + 2H_2O + 2e \longrightarrow Pd(H_2O)_4^{2+}$	1.19
		$PdCl_6^{2-} + 2e \longrightarrow PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$	1.288
	Rh	$Rh^{3+} + 3e \longrightarrow Rh$	0.80
		$RhCl_6^{3-} + 3e \longrightarrow Rh + 6Cl^-$	0.431
		$RhO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \longrightarrow Rh^{3+} + 4H_2O$	0.80
		$RhCl_6^{2-} + e \longrightarrow RhCl_6^{3-}$	1.2（计算）
		$RhO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow RhO_2 + 2H_2O$	2.01
	Ru	$RuCl_5^{2-} + e \longrightarrow Ru^{2+} + 5Cl^-$	-0.08
		$RuCl_5OH^{2-} + H^+ + 4e \longrightarrow Ru + 5Cl^- + H_2O$	0.60
		$RuCl_5^{2-} + 3e \longrightarrow Ru + 5Cl^-$	0.601
		$RuCl_5OH^{2-} + H^+ + e \longrightarrow RuCl_5^{2-} + H_2O$	0.86
		$RuO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \longrightarrow Ru + 4H_2O$	1.19
		$RuO_4^{2-} + 4H^+ + 4e \longrightarrow RuO_2 + 2H_2O$	1.39
		$RuO_4^- + 7H^+ + 5Cl^- + 3e \longrightarrow (RuCl_5OH)^{2-} + 3H_2O$	1.78
		$RuO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow RuO + 2H_2O$	2.01
	Ir	$IrCl_6^{3-} + 3e \longrightarrow Ir + 6Cl^-$	0.77
		$IrBr_6^{3-} + e \longrightarrow IrBr_6^{4-}$	0.99
		$IrCl_6^{2-} + e \longrightarrow IrCl_6^{3-}$	1.017
		$IrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \longrightarrow Ir^{3+} + 4H_2O$	1.16
		$IrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow IrO_2 + 2H_2O$	1.61
	Os	OsO_4（气）$+ 2e \longrightarrow OsO_4^{2-}$	0.46
		$OsCl_6^{3-} + 3e \longrightarrow Os + 6Cl^-$	0.71
		OsO_4（固）$+ 8H^+ + 8e \longrightarrow Os + 4H_2O$	0.85
		$OsCl_6^{2-} + e \longrightarrow OsCl_6^{3-}$	0.85
		$OsO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \longrightarrow Os + 4H_2O$	0.99
		OsO_4（气）$+ 6Cl^- + 8H^+ + 4e \longrightarrow OsCl_6^{2-} + 4H_2O$	1.0
		$OsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow OsO_2 + 2H_2O$	1.61
碱性溶液	Pt	$Pt(OH)_2 + 2e \longrightarrow Pt + 2OH^-$	0.15
		$Pt(OH)_6^{2-} + 2e \longrightarrow Pt(OH)_2 + 4OH^-$	-0.1 ~ -0.4
	Pd	$Pd(OH)_2 + 2e \longrightarrow Pd + 2OH^-$	0.07
	Rh	$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e \longrightarrow 2Rh + 6OH^-$	0.04
	Ru	$RuO_4^- + e \longrightarrow RuO_4^{2-}$	0.6
		$RuO + e \longrightarrow RuO_4^-$	0.95
	Ir	$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e \longrightarrow 2Ir + 6OH^-$	0.098
	Os	$HOsO_5^- + 4H_2O + 8e \longrightarrow Os + 9OH^-$	0.015

1.2.5　铂族金属的吸氢特性

吸附氢是大多数铂族金属共同的特性，吸氢能力从强到弱，可按钯、铂、铑、锇、钌、铱 的顺序排列。关于钯的吸氢性质将在本篇第 5 章中另行阐述，表 12.4-23 仅对六种铂族金属元素的基本吸氢特性作简单的比较。

表 12.4-23　铂族金属的吸氢特性

金属	吸氢特性
Pd	能强烈的吸附氢，吸氢过程中能生成两种固溶体。详见第 5 章 1.2.3 节
Pt	块状铂吸氢很少，但 1 体积的铂黑（超细粉）室温下能吸附 502 体积的氢
Rh	块状铑吸氢很少，在 1 000 ~ 1 500℃时，吸氢摩尔比[①]仅为（1.9 ~ 4）$\times 10^{-6}$。但 1 体积的铑黑能吸附 165 ~ 206 体积的氢，加热到 400 ~ 450℃时，吸氢量急剧下降
Os	块状锇吸氢很少且很慢。锇黑能吸一定量的氢。如：在室温 133.32 Pa 的氢压下，100 g 锇黑能吸附 263.8 cm^3 的氢气。加热至 400 ~ 450℃时，吸氢量急剧下降
Ru	块状钌吸氢很少且很慢，在 1 000 ~ 1 500℃时，吸氢摩尔比仅为（2.76 ~ 11.6）$\times 10^{-7}$。钌黑能吸一定量的氢，如：在室温 197.8 Pa 的氢压下，100 g 钌黑能吸附 263.8 cm^3的氢气。加热至 400 ~ 450℃时，吸氢量急剧下降
Ir	铱吸氢极少，在 1 500℃左右，吸氢摩尔比仅为（1.30 ~ 2.33）$\times 10^{-7}$

① 摩尔比 = 所吸附的氢的摩尔数/金属的摩尔数。

2 铂的主要合金

在铂族金属元素中，铂的应用领域最广，实际使用的铂合金品种很多，本节仅按照铂合金的主要体系，分别对其中典型合金的基本应用、性质和加工，作归纳性的介绍。

2.1 Pt-Rh 合金

Pt-Rh 二元合金系是互溶体系，在约 760℃以上，Pt-Rh 合金均为连续固溶体，其相图见图 12.4-8 所示。

2.1.1 Pt-Rh 合金的基本用途

由于 Pt-Rh 合金有优异的高温抗氧化、抗腐蚀特性和良好的高温强度、稳定的热电性能，在许多现代产业中都得到广泛应用。

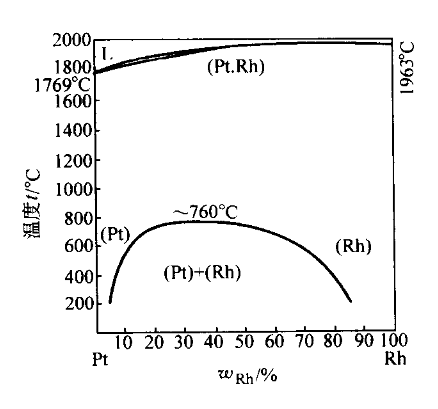


图 12.4-8　铂-铑二元合金系相图

1）在化学工业中用于氨氧化制硝酸的催化剂。

2）有很强的抗熔融玻璃侵蚀的能力，被用于制造处理高熔点玻璃的坩埚和模具。在玻纤工业中，用于制造玻璃纤维的漏板。

3）是现代测温热电偶的重要材料。其中，以 Pt-10Rh 合金为正极与 Pt 配对制作的热电偶，1968 年被确定为630.74 ~ 1 064.43℃（Au 的熔点）温度范围的国际温标（international practical temperature scale）。在测温电偶中，用于 1 400℃以下的主要有 Pt-10Rh 配对 Pt 和 Pt-13Rh 配对 Pt，用于至1 600℃的有 Pt-30Rh 配对 Pt-6Rh 等等。这些热电偶已被国际上所公认，其“标准温度-热电势”的对应数据表是国际通用的。

4）用作航空航天等领域的高可靠电触头材料。

5）用作在空气中加热的高温炉发热丝绕组。其中 Pt-40Rh 丝绕制的发热体可工作在 1 500 ~ 1 800℃的高温范围。

2.1.2 Pt-Rh 合金的基本性质

1）部分物理性能　几种常用 Pt-Rh 合金在 20℃的部分物理性能列于表 12.4-24 中。图 12.4-9 和图 12.4-10 分别显示了铂-铑合金的硬度和抗拉强度随铑含量变化的关系，由该二图可见，在含铑量低于约 60% 的成分范围，铂-铑合金的硬度和抗拉强度都随铑含量的增加而提高。

表 12.4-24　铂-铑合金的部分性质（在 20℃）

合金	状态	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	硬度 HB	密度 /g·cm^{-3}	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 /K^{-1}
Pt-3.5Rh	退火态	170	35	60	20.90	166	0.002 2
	硬态	415	—	120			
Pt-5.0Rh	退火态	205	35	70	20.65	175	0.002 0
	硬态	485	—	130			
Pt-10Rh	退火态	310	35	90	19.97	192	0.001 7
	硬态	620	2	165			
Pt-20Rh	退火态	485	33	120	18.74	208	0.001 4
	硬态	985	2	210			
Pt-30Rh	退火态	540	30	132	17.62	194	0.001 3
	硬态	1 060	0.5	238			
Pt-40Rh	退火态	565	30	150	16.63	175	0.001 4
	硬态	1 255	0.5	290			

注：1. 电阻温度系数的适用范围为：20 ~ 100℃。
2. 硬态对应的冷加工变形量为：75%。

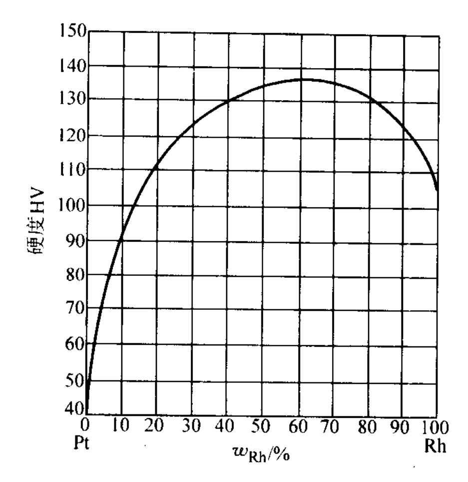


图 12.4-9 铂-铑合金中的铑含量对合金硬度的影响

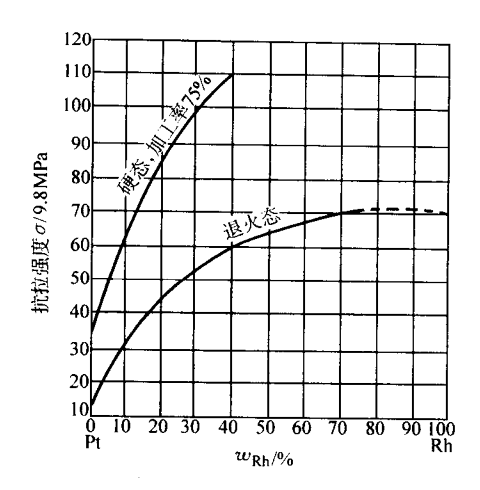


图 12.4-10 铂-铑合金中铑含量对抗拉强度的影响

2）弹性特性 Pt-Rh 合金的综合弹性性能显著优于纯铂，表 12.4-25 列出了 Pt-10%Rh、Pt-20%Rh 和 Pt-30%Rh 合金在不同温度的主要弹性性能。表中 E 为弹性模量，G 为切变模量。泊松比 ν 以两种方式表示，ν_D 由材料的特征纵向倍率密集度（the dispersion of the characteristic frequencies）确定，$\nu_{E/G}$ 由关系式 $\nu_{E/G}=E/(2G)-1$ 确定；如果这两个值相同，那么该样品就是各相同性或准各相同性的。

表 12.4-25 铂-铑合金的弹性性能

温度/℃	PtRh-10				PtRh-20				PtRh-30			
	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$
25	212.6	0.365	78.0	0.363	245.9	0.342	91.6	0.342	277.7	0.324	104.8	0.325
200	206.3	0.368	75.4	0.368	236.6	0.346	87.8	0.347	265.7	0.330	99.9	0.330
400	197.9	0.372	72.1	0.372	224.7	0.351	83.3	0.349	251.0	0.334	94.0	0.335
500	193.3	0.376	70.5	0.371	218.8	0.353	80.9	0.352	243.9	0.338	91.1	0.339
600	188.7	0.376	68.7	0.373	213.0	0.355	78.6	0.355	236.6	0.340	88.2	0.341
700	183.9	0.378	66.9	0.374	207.2	0.358	76.3	0.358	229.5	0.343	85.5	0.342
800	179.2	0.379	65.2	0.374	201.0	0.359	74.1	0.356	222.1	0.345	82.7	0.343
900	175.0	0.383	63.4	0.380	195.5	0.360	72.0	0.358	215.7	0.346	80.0	0.348
1 000	169.7	0.381	—	—	189.8	0.362	69.8	0.360	209.3	0.350	77.5	0.350
1 100	164.9	0.385	—	—	184.6	0.367	67.7	0.363	202.8	0.352	74.7	0.357
1 200	—	—	—	—	179.2	0.380	—	—	195.4	0.358	—	—

对于铑含量低于 30%的 Pt-Rh 合金，在合金成分一定的情况下，随着温度的升高，Pt-Rh 合金的弹性模量 E 和切变模量 G 有所降低，泊松比有所增大。在相同的温度条件下，随着 Rh 含量的增加，Pt-Rh 合金的弹性模量 E 和切变模量 G 都相应提高，而泊松比相应减小。图 12.4-11～图 12.4-14 分别展示了上述 Pt-Rh 合金的弹性特性随温度及合金成分变化的规律。

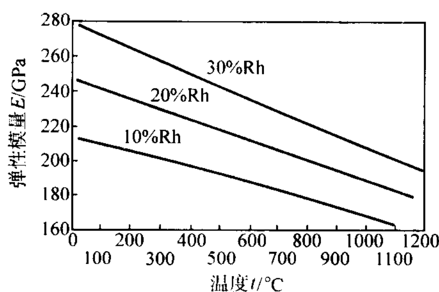


图 12.4-11 铸态铂-铑合金的弹性模量 E 与温度的关系

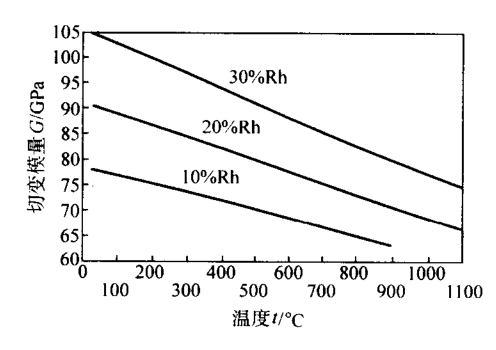


图 12.4-12 铸态铂-铑合金的切变模量 G 与温度的关系

3）蠕变性质 因为铂-铑合金在高温下有多种重要用途，应对其高温蠕变性能给予必要的重视。铂-铑合金的高温抗蠕变特性比纯铂优良，在含铑达 40%的成分范围内，随着铑含量的增加，合金在高温下发生的蠕变速率降低，至出现断裂的时间延长。表 12.4-26 列出了三种 Pt-Rh 合金在 1 500℃、1 600℃和 1 700℃环境中，施加 5 MPa 的相同应力

时所表现出的蠕变性质。

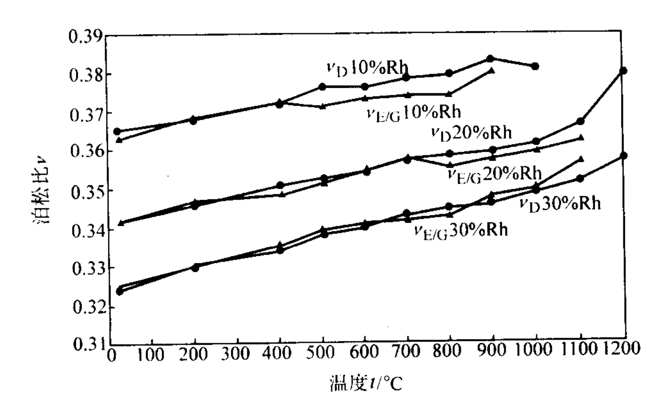


图 12.4-13 铸态铂-铑合金的泊松比与温度的关系

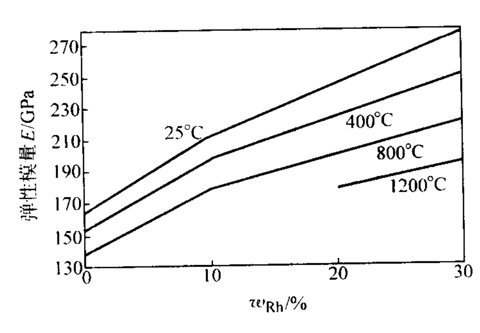


图 12.4-14 铸态铂-铑合金的弹性模量随铑含量的变化

表 12.4-26 铂-铑合金的高温蠕变性质（应力 σ = 5 MPa）

合金	蠕变速率/$10^{-2}h^{-1}$			至发生断裂的时间/h		
	1 500℃	1 600℃	1 700℃	1 500℃	1 600℃	1 700℃
Pt-20Rh	0.22	0.83	6.00	124	36	5.8
Pt-30Rh	0.09	0.23	1.05	227	41	20
Pt-40Rh	—	0.10	—	—	53	—

表 12.4-27 列出了 Pt-10Rh 合金分别在 1 200℃、1 400℃、1 500℃的温度下，在 10 h、100 h 和 1 000 h 内，为发生蠕变并导致一定的相对伸长所需施加的应力。

表 12.4-27 Pt-10Rh 合金的高温蠕变性能

温度 /℃	施加应力的时间/h	需施加的应力 σ/MPa		
		相对伸长 δ = 1%	相对伸长 δ = 5%	相对伸长 δ = 10%
1 200	10	8.4	15.4	—
	100	3.8	6.3	7.9
	1 000	2.0	3.2	4.0
1 400	10	4.3	9.3	10.8
	100	3.1	4.5	5.1
	1 000	1.6	2.7	2.9
1 500	10	1.9	3.3	4.2
	100	1.5	2.0	2.1
	1 000	1.4	1.7	1.8

4）电学性质 铂-铑合金在室温的电阻率和电阻温度系数见表 12.4-24。图 12.4-15 反映了铂-铑合金的铑含量与电阻系数的关系；表 12.4-28 列出了铂-铑合金在不同温度的电阻与 0℃时的电阻之比。

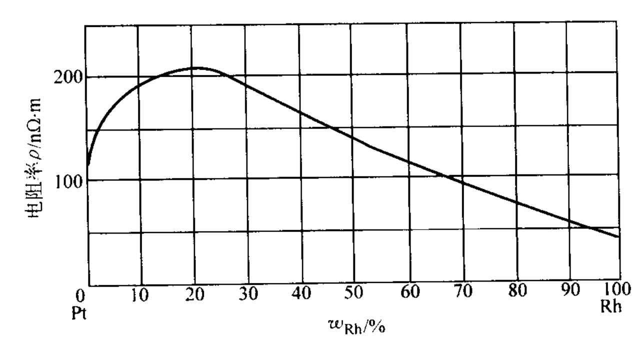


图 12.4-15 铂-铑合金的电阻率随铑含量的变化

表 12.4-28 铂-铑合金的电阻比

温度 T /℃	电阻比 R_t/R_0		
	Pt-10Rh	Pt-13Rh	Pt-20Rh
0	1.000	1.000	1.000
100	1.166	1.156	1.13
200	1.330	1.309	1.26
300	1.490	1.456	1.38
400	1.646	1.601	1.52
500	1.798	1.744	1.66
600	1.947	1.805	1.79
700	2.093	2.023	1.92
800	3.810	2.157	2.05
900	4.109	2.287	2.18
1 000	4.396	2.414	2.30
1 100	4.671	2.538	2.42
1 200	4.935	2.660	2.54
1 300	5.187	2.780	2.64
1 400	5.427	2.898	2.75
1 500	5.655	3.014	2.85
1 600	—	—	2.92
1 700	—	—	3.11
1 800	—	—	3.25

5）热电特性 铂-铑合金是重要的测温材料，其热电特性将在本篇第 8 章进一步详述。表 12.4-29 仅列出了含 10% 铑的铂-铑合金对铂热电势数据。

表 12.4-29 Pt-10Rh 合金的对 Pt 热电势

温度 T /℃	热电势 e /mV	热电势温度梯度 /μV·K^{-1}
800	7.345	10.87
850	7.892	11.10
900	8.448	11.20
950	9.012	11.40
1 000	9.585	11.53

续表 12.4-29

温度 T /℃	热电势 e /mV	热电势温度梯度 /μV·K⁻¹
1 050	10.165	11.70
1 100	10.754	11.83
1 150	11.348	11.90
1 200	11.947	12.02
1 250	12.550	12.10
1 300	13.155	12.12

2.1.3 Pt-Rh 合金的加工

在含铑量低于60%的范围内，铂-铑合金的硬度和抗拉强度都随铑含量的增加而提高（见图 12.4-9 和图 12.4-10）。铂-铑合金一般都能进行机械加工，但随铑含量的增加，合金的塑性降低，需要较高的加工温度。表 12.4-30 列出了不同成分范围铂-铑合金的大致加工条件。

2.2 Pt-Ir 合金

Pt-Ir 二元合金系是互溶体系，在较高温度范围内，Pt-Ir 合金均为连续固溶体，在 1 370℃以下的温度范围，缓慢地离析为两种固溶体，其相图见图 12.4-16 所示。

2.2.1 Pt-Ir 合金的基本应用

由于 Pt-Ir 合金有高的硬度、高的熔点、高的耐腐蚀能力和低的接触电阻，因而在很多现代产业中得到应用。各个应用领域分别需要不同成分的 Pt-Ir 合金。表 12.4-31 列出了部分主要领域所需要的合金成分。

表 12.4-30 铂-铑合金的加工特性

合金成分（含 Rh 量）	热加工条件	冷加工条件
低于 20%	一般不需热加工，可全部采用冷加工	道次加工率：10% ~ 15% 两次退火间的总加工率：80% ~ 90% 中间退火温度：900 ~ 1 000℃ 退火保温时间：10 ~ 15 min
20% ~ 40%	一般需先用热轧或热锻开坯，热加工至一定程度后，可进行冷加工 热加工开始温度：约1 200℃ 热加工结束温度：＞1 000℃ 道次加工率：10% ~ 15%	在热加工的基础上进行冷加工 道次加工率：约 5% 两次退火间的总加工率：50% ~ 60% 中间退火温度：约1 200℃ 退火保温时间：10 ~ 20 min
高于 40%	第一阶段先在较高温度热锻开坯，加工至一定程度后，再进入第二阶段 第一阶段 热加工开始温度：约1 300℃ 热加工结束温度：＞1 000℃ 道次加工率：约 10% 第二阶段 热加工温度范围：750 ~ 1 000℃ 道次加工率：约 10%	不能进行冷加工

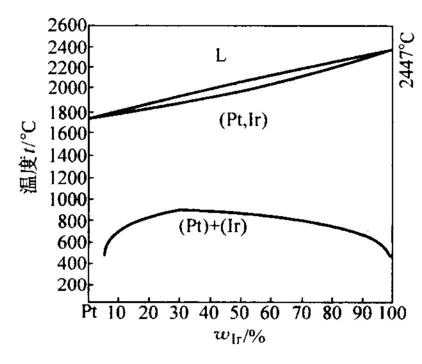


图 12.4-16 铂-铱二元合金系相图

表 12.4-31 Pt-Ir 合金的应用

合金成分（含 Ir 量）	主要应用领域
0.4% ~ 0.6%	精密仪器、仪表中的电气连接线等
5% ~ 15%	首饰和装饰品行业
10% ~ 13%	医疗器械和牙科材料
10% ~ 25%	航空发动机的点火接触点，高灵敏继电器、微电机继电器和舰艇重力摆继电器的电接触点。飞机、导弹、舰艇上的航向仪、地平仪、陀螺仪中的电位器和导电环，一些传感器的引线等
10%	电化学工业中的电极材料
25% ~ 30%	高级笔尖、注射器针尖、精密仪表中的游丝等弹性元件

2.2.2 Pt-Ir 合金的基本性质

1）部分物理性质 几种常用铂-铱合金在 20℃的部分物理性质列于表 12.4-32 中。

2）弹性特性 铂-铱合金的弹性性能显著优于纯铂，表 12.4-33 列出了 Pt-10% Ir、Pt-20% Ir 和 Pt-30% Ir 合金在不同温度的主要弹性性能。表中 E、G、ν_D 和 $\nu_{E/G}$ 的含义见表 12.4-13 的说明。

表 12.4-32　铂-铱合金的部分性质（在 20℃时）

合金	状态	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	硬度 HB	密度 /g·cm⁻³	熔点 /℃	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 /K⁻¹
Pt-5Ir	退火态	275	32	90	21.49	—	190	0.001 88
	硬态	485	2.0	140				
Pt-10Ir	退火态	380	27	130	21.53	1 780	250	0.001 26
	硬态	620	2.5	185				
Pt-15Ir	退火态	515	24	160	21.57	1 790	285	0.001 02
	硬态	825	2.5	230				
Pt-20Ir	退火态	690	21	200	21.61	1 815	310	0.00 081
	硬态	1 000	2.5	265				
Pt-25Ir	退火态	860	—	240	21.66	1 840	330	0.000 66
	硬态	1 170	—	310				
Pt-30Ir	退火态	1 105	—	280	21.70	1 890	350	0.000 58
	硬态	1 380	—	360				
Pt-35Ir	退火态	—	—	—	21.79	—	360	0.000 58
	硬态	—	—	—				

注：1. 电阻温度系数的适用范围为：0～160℃。
2. 硬态对应的冷加工变形量为：75%。

表 12.4-33　铂-铱合金的弹性性能

温度 /℃	Pt-10Ir				Pt-20Ir				Pt-30Ir			
	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$	E/GPa	ν_D	G/GPa	$\nu_{E/G}$
25	202.3	0.378	73.4	0.378	233.3	0.368	85.5	0.364	263.3	0.346	97.5	0.350
200	196.6	0.382	71.1	0.382	224.8	0.368	82.2	0.367	253.6	0.351	93.6	0.352
400	188.3	0.382	68.1	0.382	214.3	0.371	78.2	0.370	240.8	0.354	88.6	0.359
500	183.9	0.384	66.4	0.385	209.0	0.373	76.2	0.371	234.7	0.356	86.2	0.361
600	178.8	0.381	64.8	0.381	201.6	0.379	73.9	0.364	228.5	0.358	83.9	0.362
700	173.6	0.382	62.8	0.381	196.2	0.378	71.9	0.364	222.5	0.361	81.5	0.365
800	170.7	0.389	58.1	—	192.3	0.384	70.1	0.372	216.1	0.359	79.3	0.363
900	166.4	0.391	—	—	186.9	0.378	68.2	0.370	210.2	0.363	76.9	0.367
1 000	162.2	0.396	—	—	182.5	0.386	66.2	0.378	204.5	0.368	74.7	0.369
1 100	157.1	0.400	—	—	176.9	0.387	64.1	0.380	198.5	0.368	72.5	0.369
1 200	150.8	0.393	—	—	171.1	0.386	—	—	192.2	0.372	—	—
1 300	—	—	—	—	165.0	0.393	—	—	185.3	0.374	—	—
1 400	—	—	—	—	—	—	—	—	176.8	0.375	—	—

对于 Ir 含量低于 30% 的 Pt-Ir 合金，在合金成分一定的情况下，随着温度的升高，Pt-Ir 合金的弹性模量 E 和切变模量 G 呈近似线性地降低，泊松比逐渐增大。在相同的温度条件下，随着 Ir 含量的增加，Pt-Ir 合金的弹性模量 E 和切变模量 G 都相应提高，而泊松比则相应减小。图 12.4-17～图 12.4-19 分别展示了 Pt-30Ir、Pt-20Ir、Pt-10Ir 三种合金的弹性模量 E、切变模量 G 和泊松比随温度变化的规律。图 12.4-20～图 12.4-22 显示了在一定温度条件下铂-铱合金的弹性模量 E、硬度、抗拉强度随合金中铱含量的变化。

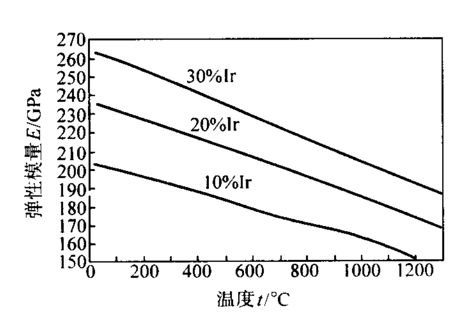


图 12.4-17　铸态铂-铱合金的弹性模量 E 与温度的关系

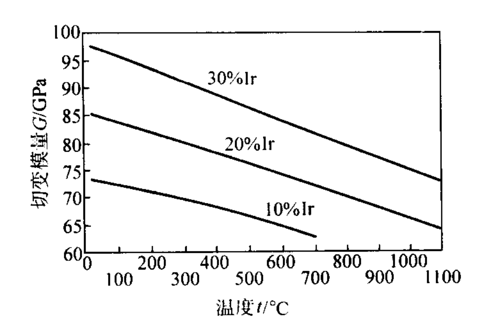


图 12.4-18　铸态铂-铱合金的切变模量 G 与温度的关系

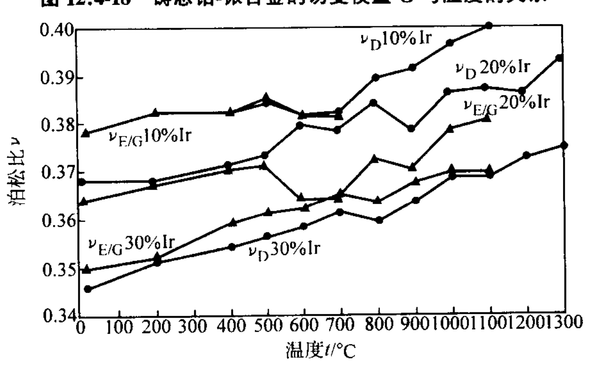


图 12.4-19　铸态铂-铱合金的泊松比与温度的关系

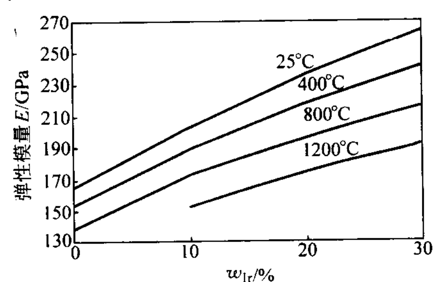


图 12.4-20　铸态铂-铱合金的弹性模量随铱含量的变化

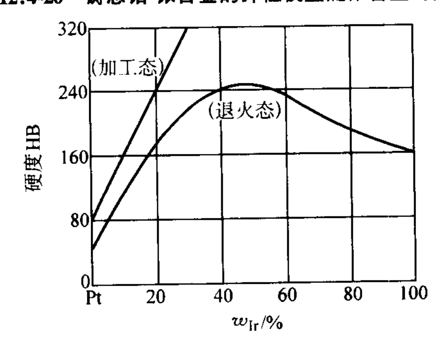


图 12.4-21　铂-铱合金的硬度随铱含量的变化

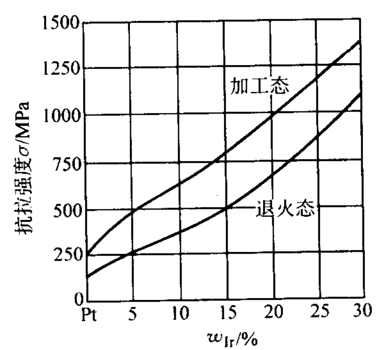


图 12.4-22　铂-铱合金的抗拉强度随铱含量的变化

3）电学性质　铂-铱合金在20℃时的电阻率和0～160℃的电阻温度系数见表12.4-32。图12.4-23给出了铂-铱合金的电阻率和电阻温度系数随合金成分的变化。

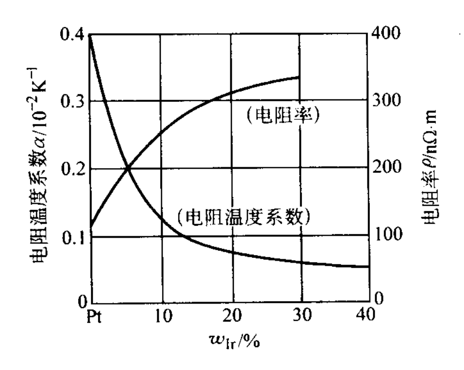


图 12.4-23　铂-铱合金的电阻特性与铱含量的关系

4）热电性质　铂-铱合金对铂产生正的热电势，在700℃和1 200℃时，热电势随合金成分的变化见图12.4-24。表12.4-34列出了含10%铱的铂-铱合金在不同温度的对铂热电势。

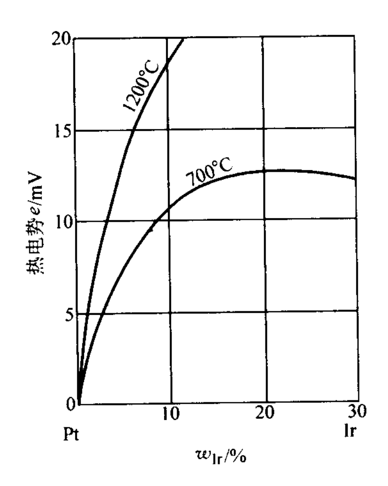


图 12.4-24　铂-铱合金的对铂热电势随铱含量的变化

表 12.4-34　Pt-10Ir 合金的对铂热电势

温度/℃	热电势/mV	温度/℃	热电势/mV	温度/℃	热电势/mV	温度/℃	热电势/mV
0	0	400	5.8	800	12.3	1 200	19.0
100	1.3	500	7.4	900	14.0	—	
200	2.6	600	9.1	1 000	15.2	—	
300	4.1	700	10.1	1 100	17.3	—	

5）耐腐蚀性质　铂-铱合金的抗腐蚀性质比纯铂有显著提高，如：一般情况下，Pt-10Ir合金被王水等腐蚀的速度仅为纯Pt的60%左右。这是铂-铱合金在许多领域得到广泛应用的重要原因。溶解铂-铱合金通常要采用交流电解的方法。表12.4-35列出了几种铂-铱合金的耐腐蚀性能。

表 12.4-35　铂-铱合金的耐腐蚀性能

腐蚀介质	Pt	Pt-Ir 合金的含 Ir 量			Ir
		10%	20%	30%	
盐酸	A	A	A	A	A
盐酸（118℃）	A	A	A	A	A

续表 12.4-35

腐蚀介质	Pt	Pt-Ir 合金的含 Ir 量			Ir
		10%	20%	30%	
硫酸	A	A	A	A	A
硫酸（100℃）	A	A	A	A	A
硫酸（250℃）	B	B	B	B	A
硝酸	A	A	A	A	A
硝酸（120℃）	A	A	A	A	A
氢氟酸	A	A	A	A	A
王水	D	B	A	A	A
沸腾王水	D	C	B	A	A
醋酸	A	A	A	A	A
醋酸（118℃）	A	A	A	A	A
酒石酸	A	A	A	A	A
草酸	A	A	A	A	A
干燥氯	A	A	A	A	A
干燥溴	A	A	A	A	A
硫酸钾	B	B	B	B	A
液态氢氧化钠	A	A	A	A	A
液态氢氧化钾	A	A	A	A	A
液态氢氧化铵	A	A	A	A	A
熔融氢氧化钠	B	B	B	B	B
熔融氢氧化钾	B	B	B	B	B
熔融碳酸铵	B	B	B	B	B

注：1. A 表示不被腐蚀；B 表示被轻微腐蚀；C 表示被腐蚀；D 表示被强烈腐蚀。
2. 未标注温度的腐蚀介质均为在室温条件下。

6）氧化性质　铱在空气中加热时的氧化挥发损失比铂大许多倍。铂-铱合金在空气中加热时也会发生明显的氧化挥发损失，这在实际应用中应该给予足够的关注。随着铱含量的增加，挥发损失增大，尤其是铱含量超过 20% 以上的合金，挥发量十分显著。随着温度的升高，挥发损失也迅速增大，相同成分的铂-铱合金在氧气中加热时，1 100℃时的损失要比 900℃的损失大 100 倍以上。图 12.4-25 和图 12.4-26 分别给出了几种铂-铱合金在 1 200℃空气中和 900℃流动氧气中加热时的氧化挥发损失。

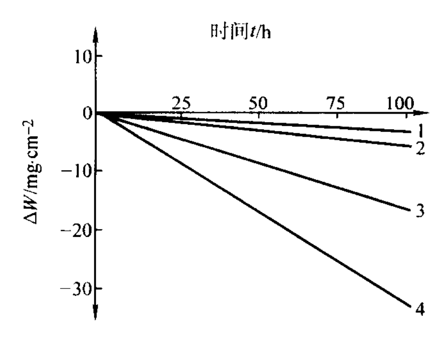


图 12.4-25　铂-铱合金在 1 200℃空气中的挥发损失
1—Pt-10Ir；2—Pt-20Ir；3—Pt-30Ir；4—Pt-40Ir

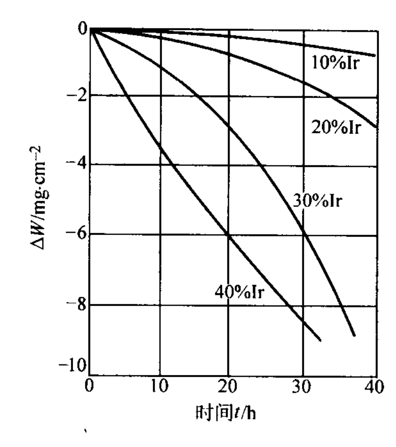


图 12.4-26　Pt-Ir 合金在 900℃流动氧气中的挥发损失

2.2.3　铂-铱合金的加工

铂-铱合金的加工性能随铱含量的增加而降低，含铱量大于 40% 的铂-铱合金很难加工。虽然含铱量较低的铂-铱合金可以直接进行冷加工，但为了消除合金晶内偏析及树枝状组织的影响，所有铸态合金一般均需先进行热锻或热轧开坯，然后进行冷加工。表 12.4-36 列出了不同成分铂-铱合金的常用加工条件。

表 12.4-36　铂-铱合金的加工性能

合金成分（含 Ir 量）	热加工条件	冷加工条件
低于 17.5%	热轧或热锻开坯 温度：1 000～1 200℃ 道次加工率：10%～20%	道次加工率：约 10% 两次退火间的总加工率：约 85% 退火温度：1 000～1 200℃
17.5%～30%		道次加工率：5%～10% 两次退火间的总加工率：约 70% 退火温度：1 150～1 250℃
30%～40%	热轧或热锻开坯 温度：约 1 400℃ 道次加工率：约 10%	道次加工率：约 5% 两次退火间的总加工率：<50% 退火温度：约 1 400℃
>40%	热轧或热锻开坯 温度：>1 400℃ 道次加工率：～5%	很难进行冷加工

图 12.4-21 和图 12.4-22 分别列出了铂-铱合金的硬度和抗拉强度随合金成分的变化曲线。由图可见，在含铱量低于 45% 的成分范围内，无论是加工态还是退火态，铂-铱合金的硬度和抗拉强度都随铱含量的增加而提高。

2.3　Pt-Pd 合金

铂和钯形成连续固溶体，其固相线和液相线十分接近，它们之间的最大温度间隔仅为 60℃，位于 50Pt-50Pd 处，在固态中没有发现其他相变。

2.3.1　Pt-Pd 合金的基本应用

目前铂-钯合金的主要用途有：

1）在欧洲和亚洲部分地区用于取代纯铂制作首饰；

2）用于制作电触头材料（通常还添加其他元素）；

3）含钯量低于 20% 的铂-钯合金可用于制造在海水中使用的抗腐蚀阳极和在合成氨工业中使用的催化网；

4）含钯量小于10%的铂-钯合金也可用于玻璃工业中。

2.3.2 Pt-Pd合金的基本性质

1）力学性质　图12.4-27给出了退火态铂-钯合金的抗拉强度随钯含量的变化。图12.4-28分别给出了加工态和退火态铂-钯合金的硬度随钯含量的变化。对于退火态的铂-钯合金，当钯含量约为40%左右时，合金的硬度及抗拉强度最大。图12.4-29给出了在不同温度下分别施加10 MPa和5 MPa的应力后铂-钯合金的断裂时间与合金成分的关系。从该图可见，在铂-钯合金中，含钯量为25%左右的合金高温抗蠕变性能最好。

2）电学性质　铂-钯合金的电阻率和电阻温度系数随合金中钯含量的变化见图12.4-30。由图可见，含钯量在20%～70%左右的铂-钯合金有较高的电阻率和较低的电阻温度系数。

3）化学性质　表12.4-37列出了铂-钯合金在实际使用中表现出的部分抗腐蚀、抗氧化性能及与氢发生的反应。

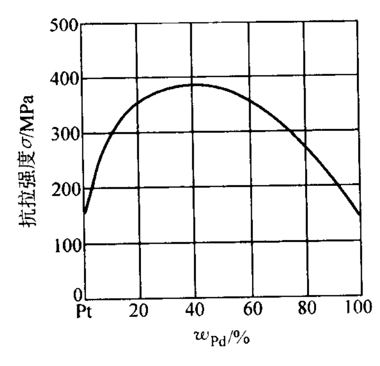


图12.4-27　退火态铂-钯合金的抗拉强度随钯含量的变化

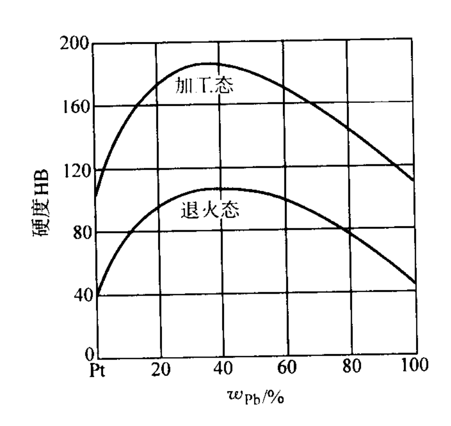


图12.4-28　铂-钯合金的硬度随钯含量的变化

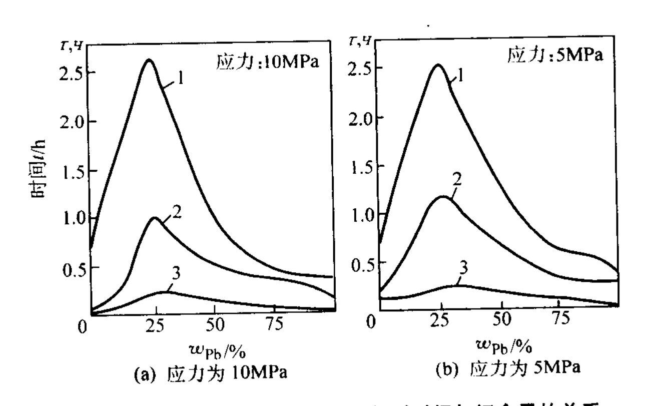


图12.4-29　铂-钯合金的高温蠕变断裂时间与钯含量的关系
1—1 200℃；2—1 300℃；3—1 400℃

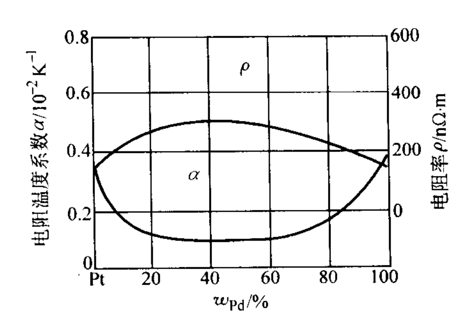


图12.4-30　铂-钯合金的电阻率及电阻温度系数随钯含量的变化

表12.4-37　铂-钯合金的部分化学性质

抗腐蚀性	1）含Pd量低于25%的Pt-Pd合金在大多数化学介质中的表现与纯Pt基本相同 2）抗硝酸等腐蚀的能力随Pd含量的增加而降低 3）Pt-10Pd合金在海水中的腐蚀速率最低
氧化特性	1）富Pt的Pt-Pd合金在空气中加热不会氧化变色 2）富Pd的Pt-Pd合金加热至400～750℃之间时表面会变黑，进一步升高温度合金又恢复光亮；这是由于Pd在该温度范围形成稳定的氧化物，温度升高后又会发生分解 3）在高温持续加热，由于氧化挥发会产生轻微的重量损失；然而在900℃的氧气氛中持续加热时，该重量损失要小于纯Pt，推测这可能是由于合金中的Pd对氧气有较强的吸附作用
吸氢特性	1）氢在Pt-Pd合金中的固溶度随合金中Pt含量的增加而减小 2）在含Pt量超过34%的Pt-Pd合金中观察不到氢的固溶，只能发现对氢的吸附

2.3.3 Pt-Pd合金的加工

铂-钯合金有良好的加工性能，所有成分的铂-钯合金都可以进行冷加工。其中含钯量高的合金应在惰性气体或氮气保护下退火，退火温度约为950℃左右。

2.4 Pt-Ru合金

Pt-Ru二元合金系是一个包晶系，钌在铂中有高达60%（摩尔分数）以上的固溶度，其合金相图见图12.4-31。

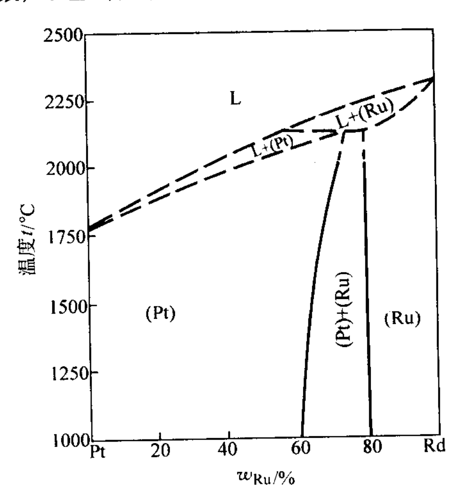


图12.4-31　铂-钌二元系相图

2.4.1 Pt-Ru合金的基本应用

铂-钌合金在电子、航空、仪器仪表等工业领域有广泛用途。其中几种典型合金的主要应用领域见表12.4-38。

表 12.4-38　铂-钌合金的应用

合金	主要应用领域
Pt-4Ru Pt-5Ru	1) 用于制作首饰，与 Pt-10Ir 合金有相似的性能，在首饰行业被称之为"硬铂" 2) 用于制造实验室和化学工业中在非高温和强氧化条件下工作的电极 3) 用于医疗器械中使用的中等负荷电触头材料 4) 用于制作航空发动机的火花塞电极
Pt-10Ru Pt-11Ru	1) 用于精密电位计绕组材料 2) 航空永磁电机的电接触材料 3) 其他中等负荷的电触头材料 4) 用于制作注射器的针尖、仪器上的顶针座
Pt-14Ru	用于重负荷的电触头材料

2.4.2　Pt-Ru 合金的基本性质

表 12.4-39 列出了含钌量分别为 5%、10% 和 14% 的三种铂-钌合金的部分力学和电学性能，其中含钌量在 10% 范围内的铂-钌合金的抗拉强度和电阻率随合金成分的变化分别见图 12.4-32 和图 12.4-33。

2.4.3　Pt-Ru 合金的加工

铂-钌合金的加工性能随着钌含量的增加而恶化，含钌量超过 14% 的合金就很难加工。为了避免在高温下发生钌的选择性氧化，对含钌量低于 10% 的铂-钌合金一般采用冷加工工艺。由于铂-钌合金在空气中加热超过 900℃时，合金表面会生成氧化膜，对于含钌量较高的合金则会出现明显的晶界和晶内氧化，因此，在加工过程中，铂-钌合金的退火应在惰性气体或氢气的保护下进行。表 12.4-40 列出了两种铂-钌合金的热加工和冷加工条件。图 12.4-34 反映了加工率对 Pt-10Ru 合金硬度的影响。

表 12.4-39　铂-钌合金的力学和电学性质

合金	密度 /g·cm^{-3}	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数/K^{-1}	抗拉强度 σ_b /MPa		伸长率 /%		硬度 HB	
				退火态	加工态	退火态	加工态	退火态	加工态
Pt-5Ru	20.67	315	0.000 9	415	795	34	2	130	210
Pt-10Ru	19.94	430	0.000 8	570	1 035	31	2	190	280
Pt-14Ru	—	460	0.000 36	—	—	—	—	240 (HV)	—

注：1. 所列温度系数对 Pt-5Ru 和 Pt-10Ru 适用于 0～1 000℃，对 Pt-14Ru 适用于 0～100℃。
2. 加工变形量为 75%，退火时间为 15 min。

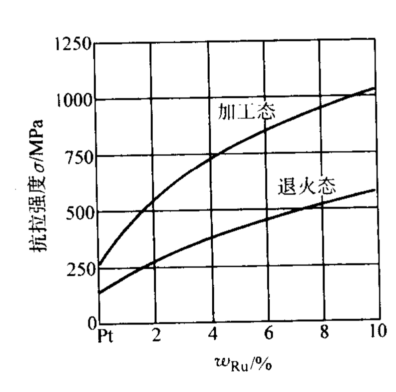


图 12.4-32　铂-钌合金的抗拉强度随钌含量的变化
(加工态变形量为 75%)

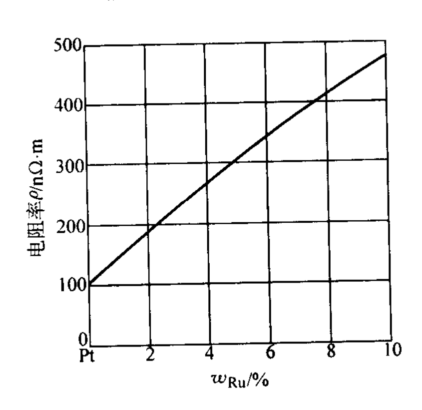


图 12.4-33　铂-钌合金的电阻率随钌含量的变化

表 12.4-40　铂-钌合金的加工条件

合金	热加工条件		冷加工条件			
	加工温度 /℃	道次加工率 /%	道次加工率 /%	两次退火间最大变形量/%	退火温度 /℃	保温时间 /min
Pt-5Ru	900～1 200	5～12	～8	<90	～1 000	15～30
Pt-10Ru	995～1 300	5～10	～5	<75	～1 100	15～30

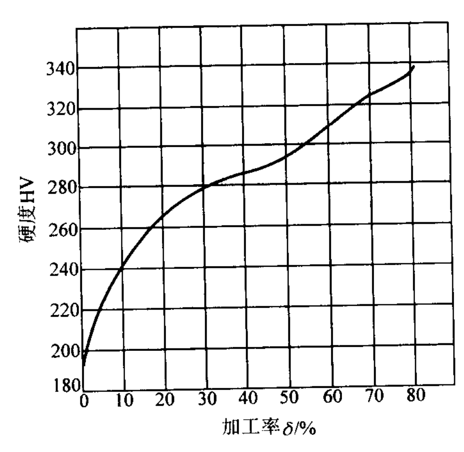


图 12.4-34　加工率对铂-钌合金硬度的影响

2.5　Pt-W 合金

铂-钨二元合金系是一个简单的包晶系，其包晶反应的温度约为 2 460℃，Pt-W 二元系合金相图见图 12.4-35。

2.5.1　Pt-W 合金的基本应用

含钨量低于 10% 的铂-钨合金在航空、仪表和医疗领域有较多的应用，表 12.4-41 列出了几种主要铂-钨合金的基本用途。

2.5.2　Pt-W 合金的基本性质

1) 力学和电学性质　铂-钨合金的硬度在不同的成分区域有不同的变化规律，图 12.4-36 和图 12.4-37 分别显示了富

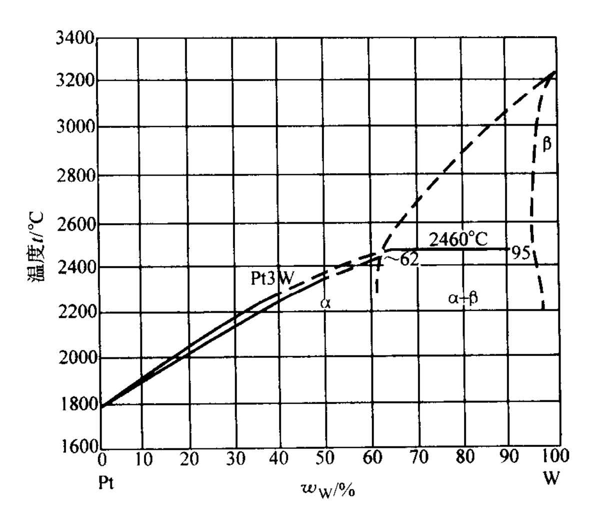


图 12.4-35　铂-钨二元系相图

钨和富铂合金的硬度随成分的变化。图 12.4-38 反映了在富铂区域内加工态和退火态铂-钨合金的硬度和抗拉强度随合金成分的变化。图 12.4-39 反映了富铂区域铂-钨合金的电阻率、电阻温度系数与钨含量的关系。图 12.4-40 给出了在 1 200℃时，铂-钨合金的对铂热电势随钨含量的变化。表 12.4-42 列出了几种常用铂-钨合金及铂-钨-铼合金的部分力学和电学性能。

表 12.4-41　铂-钨合金的应用

合金	主要用途
Pt-4W	1）用于制造航空发动机的火花塞电极。能在长期的严峻工作条件下，有效地防止铅的污染 2）由于具有很低的电子发射能力，可用于制作无线电探测器大功率管的栅极
Pt-8W	1）由于具有优良的耐磨性和很低的电噪声，可用于制作精密电位计的绕组 2）由于具有与人体组织的良好相容性及优良的抗疲劳性，在医疗器械方面有广泛用途 3）加入少量铼后，电阻率增大，电阻温度系数降低，抗拉强度提高，可用于制作在 0～700℃范围内使用的应变计
Pt-9W	在 1～40 K 的低温中，用作超导体的引线

注：为了防止钨的选择氧化，Pt-8W 和 Pt-9W 合金不能在高温氧化条件下使用。

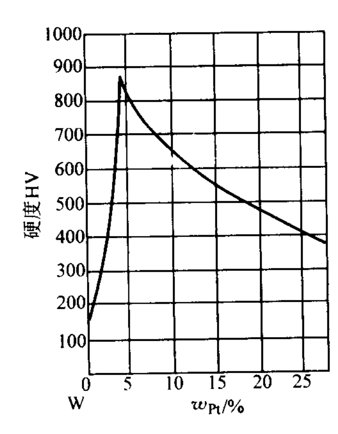


图 12.4-36　富钨的铂-钨合金硬度与铂含量的关系

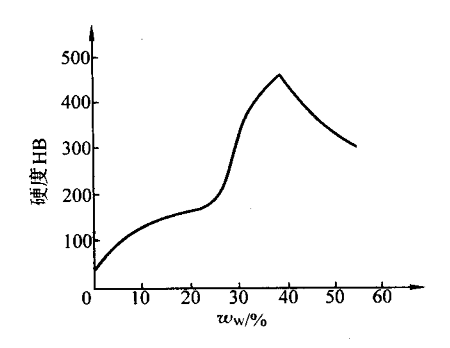


图 12.4-37　退火态铂-钨合金的硬度与钨含量的关系

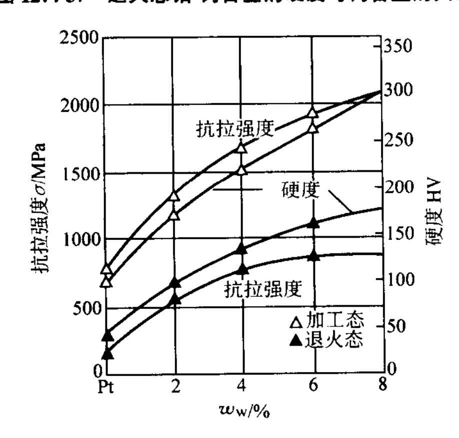


图 12.4-38　铂-钨合金的力学性能与钨含量的关系

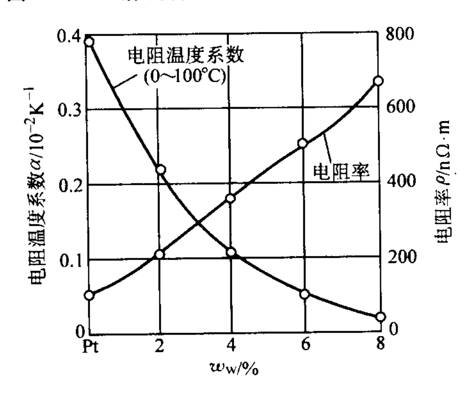


图 12.4-39　铂-钨合金的电阻性能与钨含量的关系

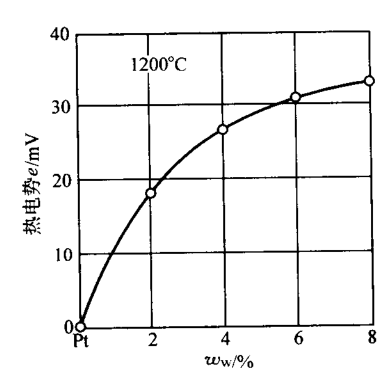


图 12.4-40　铂-钨合金的对铂热电势随钨含量的变化（1 200℃）

2）抗氧化性能　含少量钨的铂-钨合金的抗氧化性能优于纯铂，例如：Pt-2.5W 合金在 1 427℃的空气中使用时，其使用寿命可从纯铂的 76 h 提高到 87 h。但含少量铂的富钨合金的抗氧化性能与纯钨相比，没有明显的提高。

表 12.4-42 铂-钨合金的部分力学和电学性能

合金	抗拉强度/MPa		硬度 HV		电阻率[3] /nΩ·m	电阻温度系数[4] /K^{-1}	热电势 /mV
	退火态[1]	加工态[2]（Ⅰ）	退火态[1]	加工态[2]（Ⅱ）			
Pt-2W	570	1 345	100	170	215	0.002 2	19
Pt-4W	770	1 690	133	220	360	0.001 1	26.5
Pt-6W	860	1 930	158	260	530	0.000 6	31.5
Pt-8W	895	2 070	180	300	665	0.000 25	34
Pt-5W-5.5Re	1 392	—	—	—	840	0.000 088	—
Pt-8W-6Re	1 430	—	—	—	870	0.000 082	—

① 退火态的退火温度为 1 200℃。
② 加工态（Ⅰ）的加工变形量为 99.8%；加工态（Ⅱ）的加工变形量为 50%。
③ 电阻率在 0℃下测量。
④ 铂-钨合金的电阻温度系数适用于 0～100℃。铂-钨-铼合金的电阻温度系数适用于 0～800℃。

2.5.3 Pt-W 合金的加工

铂-钨合金及铂-钨-铼合金一般都需首先进行热锻或热轧开坯，然后再进行冷加工，常用加工条件见表 12.4-43。

表 12.4-43 铂-钨合金的加工条件

合金成分	热加工条件	冷加工条件			
		道次加工率	两次退火间的总加工率	退火温度 /℃	退火时间 /min
铂-钨合金（含钨量小于 6%）	在 1 200℃左右热锻开坯，之后可进行冷加工	5%～7%	约 70%	1 000～1 150	约 10
铂-钨合金（含钨量为 6%～9.5%）	在 1 250℃左右热锻开坯，之后可进行冷加工	约 5%	约 60%	1 050～1 200	约 10
Pt-5W-5.5Re Pt-8W-6Re	在 1 350℃左右热锻开坯，在 1250℃左右热轧，之后可进行冷加工	约 5%	约 70%	约 870	15～30

2.6 Pt-Ni 合金

铂-镍合金在高温时为连续固溶体，在较低温度下形成两种超结构化合物：Ni_3Pt（Cu_3Au 型结构）和 NiPt（CuAu 型结构）。铂-镍二元合金系的相图如图 12.4-41 所示。

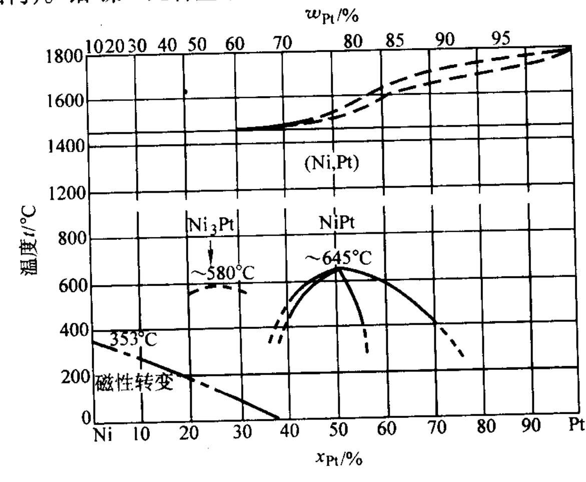


图 12.4-41 铂-镍二元系相图

2.6.1 Pt-Ni 合金的基本应用

铂-镍合金具有较高的高温强度，在玻璃工业和电子、电器工业中都有较多的应用，表 12.4-44 列出了几种主要合金的用途。

表 12.4-44 铂-镍合金的主要应用

合金	主要用途
Pt-2Ni	用于制作玻纤生产中的一些设备部件和熔化硬质玻璃的坩埚
Pt-5Ni	1）用于制作滑动电位器中的电刷 2）用于制作电真空管中的长寿命阴极。在 750℃左右的温度下，可正常工作 50 000 h 以上
Pi-10Ni	用于制作精密电子仪表中的张力丝，具有很高的抗拉强度和优良的无滞后作用

注：铂-镍合金在高温下会发生镍的选择性氧化。

2.6.2 Pt-Ni 合金的基本性质

铂-镍合金的抗拉强度和硬度随镍含量的变化分别见图 12.4-42 和图 12.4-43；铂-镍合金在 20℃的电阻率和在 0～100℃范围的电阻温度系数随镍含量的变化见图 12.4-44；表 12.4-45 给出了几种主要铂-镍合金的部分力学和电学性能数据。

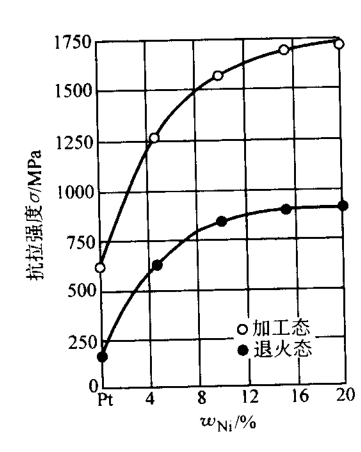


图 12.4-42 铂-镍合金的抗拉强度随镍含量的变化

2.6.3 Pt-Ni 合金的加工

对于含镍量低于 20% 的合金铸锭，一般需先在 1 200～1 250℃进行热轧或热锻开坯，道次加工率为 10%～15%。随后冷加工的道次加工率为 10%～15%，两次退火间的总加

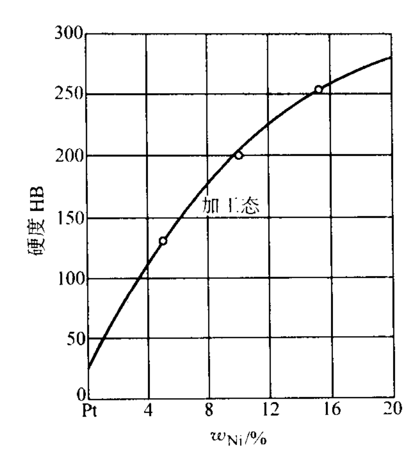


图 12.4-43 铂-镍合金的硬度随镍含量的变化

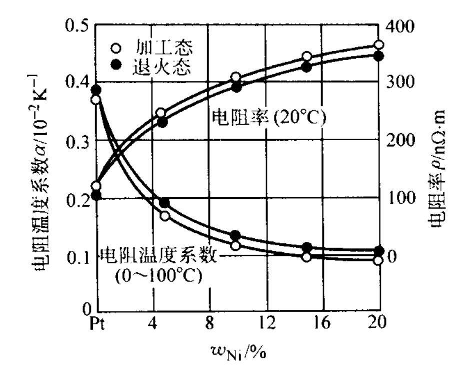


图 12.4-44 铂-镍合金的电阻特性随镍含量的变化

工率为70%~80%，中间退火温度为800~1 000℃，退火保温时间为5~20 min。随着线材逐渐变细，退火时间相应缩短。

表 12.4-45 铂-镍合金的部分性能

合金	抗拉强度/MPa		硬度 HB	密度 /g·cm^{-3}	电阻率/nΩ·m		电阻温度系数/K^{-1}	
	退火态	加工态	加工态		退火态	加工态	退火态	加工态
Pt-1Ni	207	—	—	21.1	127	—	0.003 3	—
Pt-2Ni	283	—	—	20.8	150	—	0.003	—
Pt-5Ni	640	1 240	130	20.0	236	244	0.001 79	0.001 70
Pt-10Ni	815	1 550	200	—	298	304	0.001 35	0.001 25
Pt-15Ni	910	1 690	255	—	330	440	0.001 14	0.001 05
Pt-20Ni	910	1 725	280	—	350	360	0.001 02	0.000 94

注：1. 加工态的变形量为90%。
2. 电阻率适用于20℃，电阻温度系数适用于0~100℃。

2.7 Pt-Cu 合金

铂-铜合金在高温下形成连续固溶体。在较低温度下，在含铜量高于3%（摩尔分数）的广阔成分范围内存在有序-无序转变，但在含铜量约为72%（摩尔分数）附近的成分区域存在一个狭窄的无序间隔。有序相的存在对合金的性能有较大的影响。图 12.4-45 列出了铂-铜二元系合金相图。

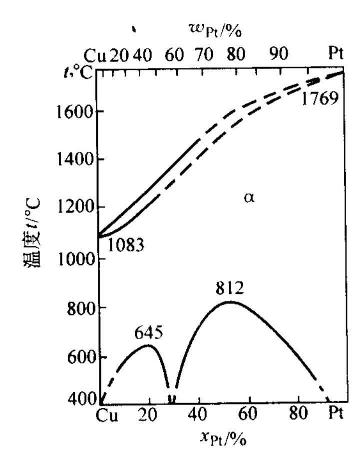


图 12.4-45 铂-铜二元系相图

2.7.1 Pt-Cu 合金的基本应用

含铜量为2.5%~30%（质量分数）的铂-铜合金在现代电子、电器工业和医用材料中都有一定的应用，表 12.4-46 列举了它们的一些代表性的用途。

表 12.4-46 铂-铜合金的主要应用

合金	主 要 用 途
Pt-(2.5~30)Cu	1）用于制作电接触材料。特别是用于磁石发动机中的电触头，有良好的抗腐蚀和抗电弧侵蚀能力，长期使用中重量损失很小，能保持光滑的触头表面。但其接触电阻比 Pt-Ir 和 Pt-Pd 合金要大 2）用于制作电阻材料，抗腐蚀能力强，使用寿命长
Pt-2.5Cu Pt-8.5Cu Pt-20Cu	用于制作精密电位器的绕组材料。其中 Pt-20Cu 作绕组时，配以金-银-铂合金制作的电刷，可获得很长的使用寿命
Pt-10Cu Pt-13Cu	用作牙科材料。与人体组织有良好的相容性，有良好的耐磨能力

2.7.2 Pt-Cu 合金的基本性质

有序状态铂-铜合金的物理性能与无序状态时有较大的差异。图 12.4-46 显示了铂-铜合金的硬度、电阻率和电阻温度系数随合金成分的变化。其中“曲线 1”是合金退火后被缓慢冷却，使其处于有序态的情况，“曲线 2”是合金退火后被从900℃处淬火急冷，使其处于无序态的情况。图 12.4-47 反映了在不同温度下铂-铜合金的对 Pt 热电势随合金成分的变化。表 12.4-47 列出了一些处于无序态之铂-铜合金的部分性能数据。

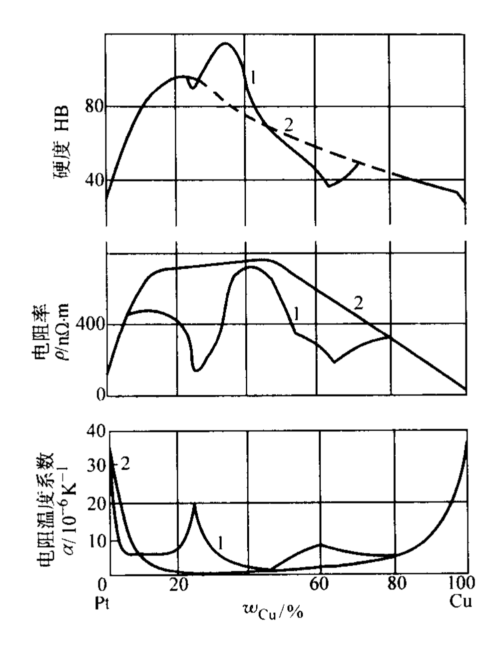


图 12.4-46 铂-铜合金的硬度、电阻率和电阻温度系数与成分的关系

1—样品经有序化热处理；2—样品经由 900℃淬火

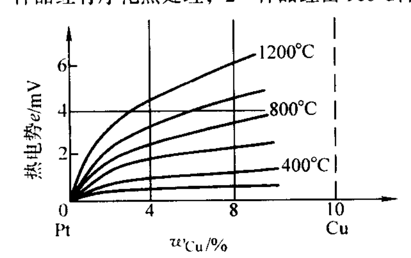


图 12.4-47 铂-铜合金的对铂热电势随铜含量的变化

表 12.4-47 铂-铜合金的性能

合金	密度 /g·cm⁻³	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 /K⁻¹	对 Pt 热电势① /mV	硬度② HV	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
Pt-2.5Cu	—	—	—	—	—	347	20.0
Pt-3.1Cu	—	290	0.003 3	—	105	392	18.5
Pt-4.8Cu	—	—	—	—	205 加工态	430	—
Pt-5Cu	—	378	—	+3.48	—	—	—
Pt-8.5Cu	—	500	0.002 2	—	150	—	—
Pt-9.8Cu	—	—	—	—	309 加工态	548	16.5
Pt-10Cu	20.5	—	0.002 1	—	90	—	—
Pt-13Cu	20.1	—	0.002 0	—	107	—	—
Pt-15Cu	—	717	—	—	—	—	—
Pt-20Cu	—	—	0.001 6	+0.80	—	—	—
Pt-25Cu	—	884	0.001 2	—	—	—	—
Pt-30Cu	—	—	—	-5.06	—	—	—

① 对 Pt 热电势的测定温度为 1 100℃。
② 本表中加工态的加工变形量为 50%。

2.7.3 Pt-Cu 合金的加工

含铜量低于 30%的铂-铜合金铸锭可采用以下步骤和条件进行加工：

1）在 1 100℃左右进行均匀化热处理，时间约为 2 h。

2）进行热轧开坯，终轧温度高于 850℃。

3）进行冷加工，道次加工率约为 10%，退火间总加工率约为 80%，退火温度约为 900℃，保温 10 ~ 20 min 后水淬。

2.8 Pt-Pd-Rh 合金

铂-钯-铑合金在高温下均为连续固溶体，但由于钯-铑二元合金在低于 845℃的温度下会分解为富钯固溶体和富铑固溶体的两相混合物，所以在 Pt-Pd-Rh 三元系的富 Pd-Rh 区域，在较低温度下也存在一定范围的两相区。

2.8.1 Pt-Pd-Rh 合金的应用

铂-钯-铑合金在高温下有良好的抗腐蚀性能和力学性能，是重要的高温合金材料。表 12.4-48 列出了它们的主要用途。

表 12.4-48 铂-钯-铑合金的应用

合金成分	主要用途
Pt-（5 ~ 85）Pd-7Rh	用于制作应力传感器的应变丝，具有较高的应变灵敏度和较好的高温抗腐蚀稳定性
Pt-35Pd-13Rh，Pt-15Pd-5Rh Pt-20Pd-10Rh，Pt-25Pd-10Rh Pt-35Pd-10Rh ……	1）用于制作熔融玻璃的坩埚和器皿材料 2）用于制作需在高温耐蚀环境中使用的其他结构材料
Pt-4Pd-3.5Rh	用于制作氨氧化过程中的催化材料

2.8.2 Pt-Pd-Rh 合金的基本性质

1）铂-钯-铑合金的室温性质　图 12.4-48 绘了在 25℃时 Pt-Pd-Rh 三元合金的等电阻率曲线；图 12.4-49 绘出了 Pt-Pd-Rh 三元合金在 25 ~ 100℃温度范围内的等电阻温度系数曲线。图 12.4-50 反映了在 20℃时，铂-钯-铑三元合金的硬度随合金成分的变化。表 12.4-49 列出了铂-钯-铑合金在室温下的部分力学数据。

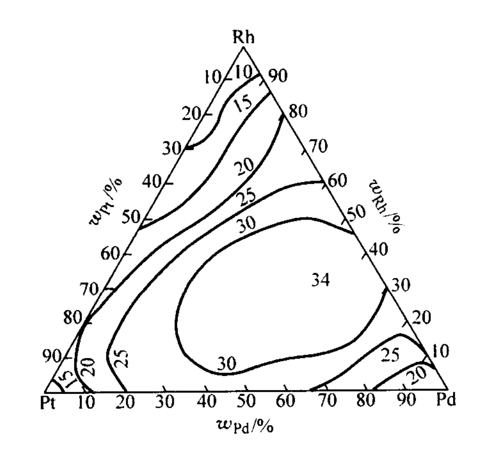


图 12.4-48 铂-钯-铑合金的等电阻率曲线（25℃）

（电阻率 ρ，10 × nΩ·m）

2）铂-钯-铑合金的高温性质　由于铂-钯-铑合金在高温条件下有较多的应用，对铂-钯-铑合金的高温性质有较深入的研究，图 12.4-51 和图 12.4-52 分别反映了在 1 200℃和

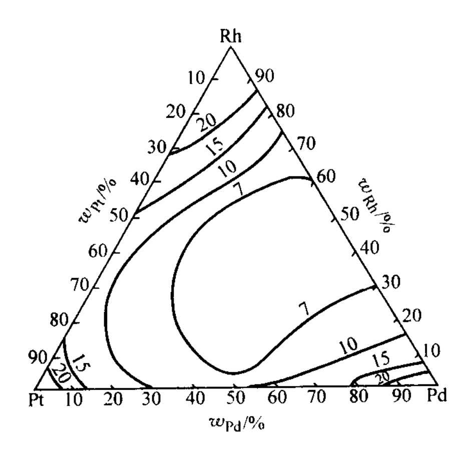


图 12.4-49 铂-钯-铑合金的等电阻温度系数曲线（25～100℃）
（电阻温度系数 $\alpha/10^{-4}K^{-1}$）

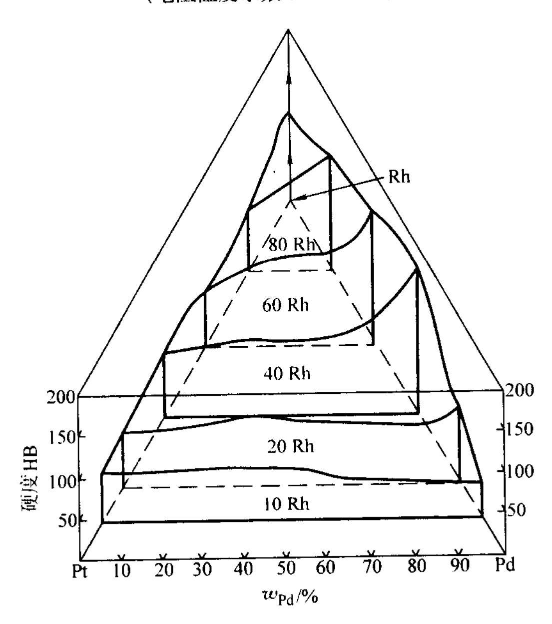


图 12.4-50 铂-钯-铑三元合金的硬度随合金成分的变化

表 12.4-49 铂-钯-铑合金的部分力学性质（室温）

合金成分（质量分数）/%			抗拉强度 σ/MPa	弹性模量 E/GPa	归一化抗拉强度 σ/E
Pt	Pd	Rh			
95	0	5	225.5	194.2	1.16×10^{-3}
90	5	5	264.8	186.3	1.42×10^{-3}
85	10	5	274.8	180.5	1.52×10^{-3}
80	15	5	304.8	176.5	1.72×10^{-3}
75	20	5	362.8	170.6	2.13×10^{-3}
70	25	5	324.9	168.7	1.93×10^{-3}
60	35	5	332.4	162.8	2.04×10^{-3}
50	45	5	329.8	158.9	2.07×10^{-3}
40	55	5	309.8	156.9	1.97×10^{-3}
30	65	5	309.8	149.1	2.07×10^{-3}
20	75	5	284.9	147.1	1.94×10^{-3}
10	85	5	257.3	145.1	1.77×10^{-3}

续表 12.4-49

合金成分（质量分数）/%			抗拉强度 σ/MPa	弹性模量 E/GPa	归一化抗拉强度 σ/E
Pt	Pd	Rh			
5	90	5	243.6	141.2	1.73×10^{-3}
0	95	5	284.0	133.4	2.13×10^{-3}
90	0	10	323.6	211.8	1.53×10^{-3}
80	10	10	374.6	200.0	1.87×10^{-3}
70	20	10	412.5	186.3	2.20×10^{-3}
60	30	10	406.0	174.6	2.33×10^{-3}
50	40	10	406.0	166.7	2.43×10^{-3}
40	50	10	360.0	160.8	2.23×10^{-3}
30	60	10	357.0	157.8	2.26×10^{-3}
20	70	10	330.5	153.0	2.16×10^{-3}
10	80	10	281.1	151.0	1.86×10^{-3}
0	90	10	372.6	149.0	2.50×10^{-3}
80	0	20	416.8	237.4	1.76×10^{-3}
70	10	20	443.9	225.5	1.97×10^{-3}
60	20	20	462.2	215.7	2.14×10^{-3}
50	30	20	512.2	206.0	2.49×10^{-3}
40	40	20	568.4	196.0	2.90×10^{-3}
30	50	20	562.1	190.3	2.95×10^{-3}
20	60	20	487.2	184.4	2.64×10^{-3}
0	80	20	500.2	172.6	2.90×10^{-3}

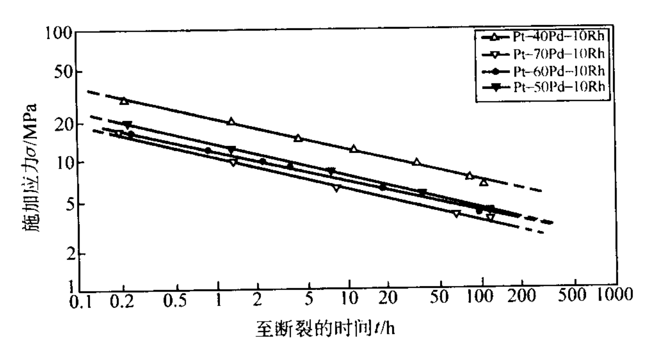


图 12.4-51 几种铂-钯-铑三元合金在 1 200℃ 的高温蠕变断裂特性

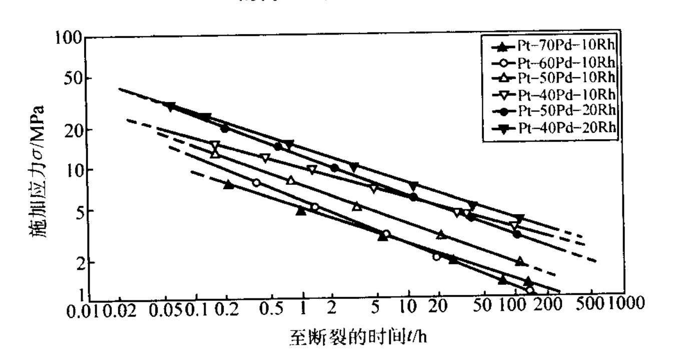


图 12.4-52 几种铂-钯-铑三元合金在 1 400℃ 的高温蠕变断裂特性

1 400℃时，几种铂-钯-铑合金的被施加应力与断裂时间的关系。表 12.4-50 列出了几种铂-钯-铑合金分别在 1 350℃、1 400℃和 1 425℃高温条件下，施加 5 MPa 的应力导致的蠕变速率和至断裂的时间。

表 12.4-50　铂-钯-铑合金的高温特性（应力 $\sigma = 5$ MPa）

合金	蠕变速率/10^{-2}min^{-1}			断裂时间/h		
	1 350℃	1 400℃	1 425℃	1 350℃	1 400℃	1 425℃
Pt-40Pd-5Rh	0.021	—	0.053	9.1	—	4.9
Pt-60Pd-5Rh	0.030	—	0.085	3.2	—	1.4
Pt-40Pd-15Rh	0.007	—	0.027	15.0	—	5.5
Pt-60Pd-15Rh	0.019	—	0.083	6.6	—	2.3
Pt-35Pd-13Rh	—	0.006 7	—	—	50	—
Pt-10Pd-20Rh	—	0.003 8	—	—	194	—

在铂-钯-铑合金中添加其他贵金属元素会使合金的高温性能产生显著的变化。表 12.4-51 列出了一些含铂、钯、铑的多元合金在 1 400℃高温环境中，施加应力为 $\sigma = 5$ MPa 的条件下表现出的蠕变速率、断裂时间和相对伸长。

表 11.4-51　含铂、钯、铑的多元合金在 1 400℃的力学性质（$\sigma = 5$ MPa）

合金	蠕变速率/10^{-2}h^{-1}	断裂时间/h	相对伸长/%
Pt-20Pd-10Rh-1.0Ru	0.18	116	25.5
Pt-20Pd-10Rh-2.0Ru	0.18	78	18.0
Pt-25Pd-10Rh-1.5Ru	0.18	86	19.0
Pt-30Pd-10Rh-1.5Ru	0.18	70	17.0
Pt-30Pd-10Rh-2.0Ru	0.18	45	10.0
Pt-35Pd-13Rh-0.25Ru	0.42	39.4	19.5
Pt-35Pd-13Rh-0.5Ru	0.48	40.2	24.0
Pt-35Pd-13Rh-1.0Ru	0.36	36.0	14.0
Pt-35Pd-13Rh-1.5Ru	0.30	62.4	22.0
Pt-20Pd-10Rh-0.5Ir	0.144	89	20.0
Pt-30Pd-10Rh-0.5Ir	0.180	83	24.0
Pt-20Pd-10Rh-1.5Ir	0.270	98	26.0
Pt-30Pd-10Rh-1.5Ir	0.180	95	18.0
Pt-25Pd-10Rh-1.0Ir	0.210	91	27.0
Pt-35Pd-13Rh-0.5Ir	0.30	57	52.0
Pt-35Pd-13Rh-1.0Ir	0.30	75	44.0
Pt-35Pd-13Rh-1.5Ir	0.40	53	39.0
Pt-10Pd-10Rh-0.1Ir-0.1Au	0.31	77	47.0
Pt-10Pd-20Rh-0.1Ir-0.1Au	0.10	274	42.0
Pt-60Pd-20Rh-1.5Ru-0.5Ir	0.60	97	86.0
Pt-60Pd-24Rh-3.0Ru-0.5Ir	0.40	85	54.0
Pt-20Pd-10Rh-0.02Ru-0.02Ir-0.02Au	0.14	197	43.0
Pt-20Pd-10Rh-0.1Ru-0.1Ir-0.1Au	0.05	353	36.0
Pt-20Pd-10Rh-0.5Ru-0.5Ir-0.5Au	0.09	250	37.0
Pt-20Pd-25Rh-0.3Ru-0.3Ir-0.3Au	0.16	140	52.0

2.8.3　Pt-Pd-Rh 合金的加工

1）铂-钯-铑合金铸锭一般需在 1 200℃左右进行热轧或热锻开坯，热加工的总加工率可达 80%。

2）热加工后的合金经酸洗及热处理后可进行冷加工。冷加工条件依合金成分和工件的成分而定，其道次加工率可在 10% ~ 20%，退火温度可在 900 ~ 1 200℃。图 12.4-53 列出了合金 Pt-4Pd-3.5Rh 的加工率与再结晶温度和退火时间的关系。

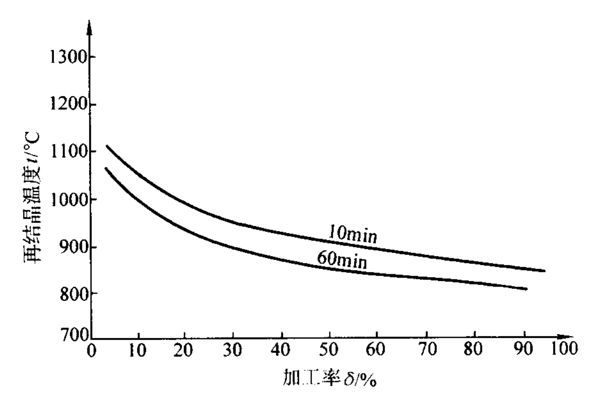


图 12.4-53　Pt-4Pd-3.5Rh 合金的加工率与再结晶温度的关系

2.9　Pt-Rh-Ru 合金

由于铂-铑二元合金系是连续固溶体系，铂-钌和铑-钌二元系都是包晶系。因此，在铂-铑-钌三元系的富铂-铑侧和富钌侧分别存在较大的单相固溶区。图 12.4-54 给出了铂-铑-钌三元合金相图在 1400℃的等温截面，图中的 α 和 β 区域分别是钌基和铂-铑基单相固溶区。

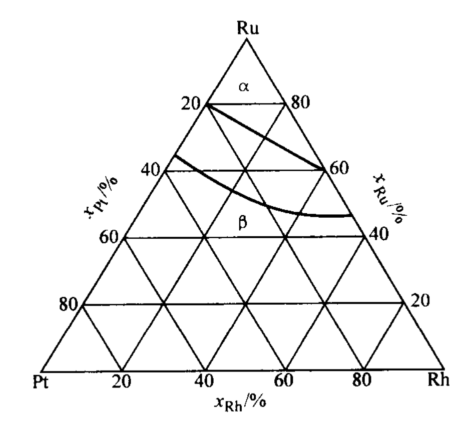


图 12.4-54　铂-铑-钌三元系相图的 1 400℃等温截面

2.9.1　Pt-Rh-Ru 合金的基本应用

以铂-铑基固溶体形态存在的铂-铑-钌三元合金具有较高的硬度和抗拉强度、优异的抗腐蚀能力、良好的可焊接性和高温稳定性，在多个领域得到应用。表 12.4-52 列出了它的一些主要用途。

表 12.4-52　部分铂-铑-钌合金的应用

合　金	主要用途
Pt-15Rh-6Ru	1）用于制作高可靠性电位计绕组丝 2）用于制作高精度检流计和电流计的线圈 3）用于制作精密仪表中的游丝和跨接丝

续表 12.4-52

合　金	主 要 用 途
Pt-15Rh-6Ru Pt-35Rh-3Ru …	1）用于制作发动机点火用火花塞灼热催化材料 2）用于制作高温使用的电接触材料 3）用于制作在高温腐蚀环境中使用的结构材料

2.9.2 Pt-Rh-Ru 合金的基本性质

Pt-15Rh-6Ru 是最常用的铂-铑-钌合金，表 12.4-53 给出了它的部分物理性质。一些铂-铑-钌合金是重要的高温结构材料，表 12.4-54 列出了这些合金在 1750℃时的部分高温力学性质。

表 12.4-53 Pt-15Rh-6Ru 合金的物理性质

抗拉强度/MPa	2 070	固相线温度/℃	1 880
屈服强度/MPa	1 515	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	15.6
伸长率/%	2	对 Cu 热电动势/$mV·K^{-1}$	3.24
弹性模量/GPa	205	电阻率（0℃）/nΩ·m	308
密度/$g·cm^{-3}$	18.6	电阻温度系数 K^{-1}（0～100℃）	0.000 6

表 12.4-54 铂-铑-钌合金的高温力学性质（1 750℃）

合金	施加应力/MPa	蠕变速率/$10^{-2}h^{-1}$	断裂时间/h
Pt-35Rh-3Ru	5.0	1.0	18
Pt-35Rh-3Ru	3.5	0.5	37
Pt-35Rh-3Ru	2.0	0.3	128
Pt-35Rh-0.1Ru	3.5	1.4	36
Pt-35Rh-5Ru	3.5	1.3	20
Pt-40Rh-3Ru	3.5	0.7	23
Pt-40Rh-5Ru	3.5	1.4	27

2.9.3 Pt-Rh-Ru 合金的加工

铂-铑-钌合金的加工性能主要取决于钌的含量，含钌越高的合金加工越困难。一般可参照铂-钌合金的加工条件，并根据铑的含量适当提高热处理温度。

2.10 弥散强化铂基合金

弥散强化是把物理和化学性能稳定而又非常细小的第二相质点完全分散地引入金属或合金基体中使其强化的方法。在很多现代产业中，都需要能承受较大应力、抵抗腐蚀的高温结构材料，铂及其合金在这些领域中有广泛的应用。但是铂在高温下由于再结晶及晶粒长大，导致强度降低和蠕变加快，严重影响使用寿命。在玻璃和玻纤工业中，虽然铂-铑合金的高温力学性能比金属铂有较大提高，但是在高温下，铑易挥发，易出现合金晶粒长大，同时在一定条件下，铑的存在易使玻璃染上黄色，而且铑的价格比铂高得多。因此，铂-铑合金已不能满足光学玻璃和玻璃纤维生产的要求，自20世纪70年代以来，弥散强化铂基合金得到不断的研究和发展。

弥散强化铂合金可简写为 DPH（dispersion hardened）铂合金，它包括各种类型的弥散强化铂合金。目前技术较为成熟并已获得广泛应用的主要有 ZGSPt 合金材料和 ODSPt 合金材料。

2.10.1 ZGSPt 合金材料

ZGSPt合金材料包括ZGSPt及ZGS（Pt 基合金），它们是采用特殊的粉末冶金方法或内氧化方法将粒度为 10～100 nm 的ZrO_2微粒弥散分布于 Pt 或 Pt 合金基体中制成的，ZrO_2微粒在基体中所占体积分数一般小于 0.5%。

1）ZGSPt　ZGSPt的再结晶温度比纯 Pt 高 200℃以上，退火后的硬度高于纯 Pt，但低于 Pt-10Rh 合金。图 12.4-55 列出了它们的退火软化曲线，由该图可见，ZGSPt的退火软化温度约比纯 Pt 高出近 200℃。采用合理的加工-退火工艺还可以在ZGSPt内发展出稳定的定向排列再结晶组织，获得更为优良的高温性能。ZGSPt 的室温力学性能介于纯 Pt 和 Pt-10Rh 合金之间，容易进行机械加工。但在使用中要注意，由于ZGSPt熔化后其中的ZrO_2微粒会成渣析出，因而对ZGSPt进行熔焊会损坏焊接部位处的氧化物弥散结构，对ZGSPt与自身或与其他材料的焊接只能采用扩散焊、压力变形焊等方法进行。ZGSPt的高温强度接近Pt-10Rh合金，它在高温工作条件下具有承受冲击性载荷和瞬间应力集中的能力，已成功地用于制作熔化玻璃的大型坩埚、玻纤漏板和制备光学玻璃用的各种熔化、成形、搅拌装置。表 12.4-55 列出了纯 Pt、ZGSPt和几种铂-铑合金在不同温度下的抗拉强度。

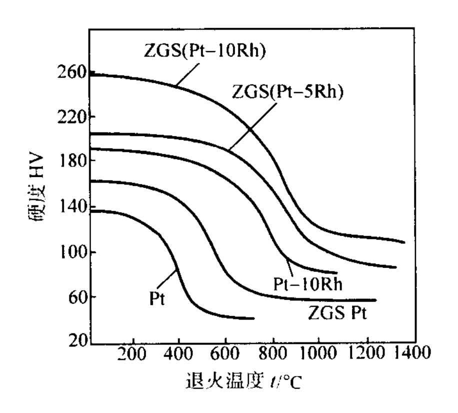


图 12.4-55 纯铂、Pt-10Rh 和几种弥散强化铂合金的退火软化曲线

表 12.4-55 纯 Pt、ZGSPt 和 Pt-Rh 合金的抗拉强度

温度	抗拉强度/MPa				
	Pt	ZGSPt	Pt-10Rh	Pt-20Rh	Pt-40Rh
20℃（退火态）	124.5	182.3	330.7	478.2	563.5
1 200℃	—	37.2	47.0	99.0	—
1 400℃	<3.9	28.4	35.3	53.9	77.1
1 500℃	—	23.5	—	—	—

2）ZGS（铂-铑合金）　ZGS综合了 Rh 对 Pt 基合金固溶强化和 ZrO_2 微粒对合金弥散强化的优点，具有更加优异的高温机械性能。其中 ZGS（Pt-10Rh）合金的高温抗蠕变性能比 Pt-40Rh 合金优良，广泛用于制作玻璃工业中的各种高温结构材料。由于地壳中 Rh 的储量远低于 Pt，在国际上，Rh 的价格比 Pt 高得多。为了降低成本，需要尽量降低合金中的 Rh 含量。目前，在玻纤漏板材料等许多应用中常用 ZGS（Pt-5Rh）合金取代 Pt-10Rh 合金。ZGS（Pt-5Rh）合金的高温抗蠕变性能虽低于 ZGS（Pt-10Rh）合金，但高于 Pt-40Rh 合金，已能满足实际应用的要求，并可以大幅度降低生产成本。如：在 1 400℃的高温条件下，要达到 100 h 的蠕变断裂寿命，Pt-40Rh 只能承受 6.8 MPa 的外加应力，而 ZGS（Pt-5Rh）合金可承受 10.3 MPa 的应力。表 12.4-56 列出了这几种合金的部分物理性能。

表 12.4-56　铂基合金和 ZGS 铂基合金的物理性质

合金	密度（20℃）/g·cm⁻³	硬度 HV（退火态）	抗拉强度（退火态）/MPa	延伸率（退火态）/%	100 h 断裂寿命所加应力（1 400℃）/MPa
纯 Pt	21.4	40	124.5	40	1.4
Pt-10Rh	20.0	75	331.0	35	3.5
Pt-40Rh	16.8	115	563.5	30	6.8
ZGSPt	21.4	60	182.3	42	8.9
ZGS（Pt-5Rh）	20.6	95	286.2	24	10.3
ZGS（Pt-10Rh）	20.0	110	354.8	30	13.8

图 12.4-56 列出了几种合金在 1 400℃发生蠕变的过程中，施加应力与蠕变断裂寿命的关系，由此可进一步看出 ZGS（Pt-5Rh）合金的高温抗蠕变能力虽不如 ZGS（Pt-10Rh）合金，但优于 ZGSPt 和 Pt-10Rh 合金。

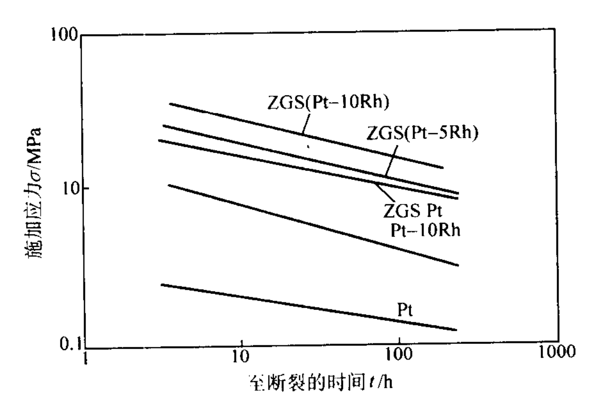


图 12.4-56　纯 Pt、Pt-10Rh 和几种弥散强化铂合金在 1 400℃的高温蠕变断裂特性

3) ZGSPt "TriM" 材料　在现代玻璃和玻纤工业中，由于 ZGSPt 和 ZGS（Pt 基合金）具有较高的高温强度和抗蠕变能力，用它们制作坩埚等容器时，可以将器壁作得比 Pt 或 Pt 基合金的容器薄。但是，对于较大的容器来说，太薄的器壁会使整体的刚性降低。为了满足生产的实际需求，并降低昂贵的 Pt、Rh 金属用量，自 20 世纪 80 年代中期以来，逐渐发展了一类以 ZGSPt 或 ZGS（铂-铑合金）为内外表层，以 Pd 为芯层的三层金属复合材料，简称为 ZGSPt "TriM" 或 ZGS（铂-铑合金）"TriM"。TriM 是 trimetal 的缩写。

之所以选择 Pd 作为复合材料的芯层，是因为它有良好的抗氧化性能、有接近于 Pt 的较高熔点，在固态能与 Pt 互溶，具有良好的冶金相容性，便于用扩散或热轧的方法复合。更重要的是，Pd 的价格低于 Pt 和 Rh，能大幅度降低生产成本。由于这类 "TriM" 材料的内外表层具有良好的高温强度和突出的抗蠕变、抗腐蚀、抗晶粒长大能力，其夹层不仅增强了整体的刚度，而且大大地减少了较昂贵的 Pt 和铑的用量，因而得到广泛的推广应用。

目前，常用比值的方法定量表示复合材料 "TriM" 各层所占的相对质量。例如：ZGSPt "TriM" 20:60:20 是指三层材料分别所占整体质量分数的比值为 20:60:20。通常在 ZGS（Pt 或 Pt 基合金）"TriM" 中，Pd 夹芯层的质量可以占到整体质量的 50% ~ 70%，与纯 Pt 或铂-铑合金相比，复合材料整体的密度降低，大幅度减少了 Pt 的消耗，降低了生产成本。表 12.4-57 列举了几种 ZGSPt "TriM" 与纯 Pt 的密度对比。同时还列出了在 1 000 ~ 1 300℃高温条件下，分别对纯 Pt 和几种 ZGSPt "TriM" 材料施加 9.65 MPa 应力后导致断裂的时间。由表 12.4-57 可见 ZGSPt "TriM" 类材料具有比纯 Pt 高得多的抗高温蠕变断裂能力。

表 12.4-57　ZGSPt "TriM" 与纯 Pt 的密度和高温性能

材料名称	材料密度/g·cm⁻³	"TriM" 材料对 Pt 的相对密度/%	"TriM" 材料的用 Pt 量与同体积纯 Pt 的质量比/%
纯 Pt	21.45	—	—
ZGSPt "TriM" 15:70:15	13.85	64.6	19.4
ZGSPt "TriM" 20:60:20	14.58	68.0	27.2
ZGSPt "TriM" 25:50:25	15.41	71.8	35.9

抗高温蠕变断裂性能（所受应力为 9.65 MPa）

材料名称	至断裂的时间/h			
	1 000℃	1 100℃	1 200℃	1 300℃
纯 Pt	5.1	1.19	0.23	0.035
ZGSPt "TriM" 15:70:15	50.8	8.40	2.40	0.280
ZGSPt "TriM" 20:60:20	224.3	20.0	4.80	0.80
ZGSPt "TriM" 25:50:25	637.7	107.0	20.60	3.40

图 12.4-57 反映了在 1 300℃温度下，几种材料所受应力和断裂时间的关系。由图 12.4-57 可见 ZGSPt "TriM" 25:50:25 材料的高温抗蠕变断裂性能虽不如 Pt-10Rh 合金，但比纯铂优良，而且在需要近千小时的长期使用条件下，它能承受的应力已与 Pt-10Rh 相近。更重要的是，按近年贵金属的国际市场价计算，其成本仅为 Pt-10Rh 的 60%左右。

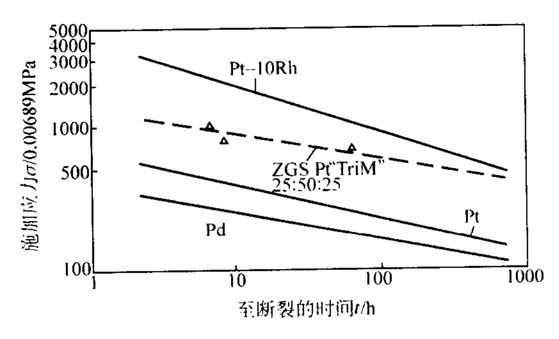


图 12.4-57　复合材料 ZGS Pt "TriM" 与纯 Pt、Pd 及 Pt-10Rh 合金在 1 300℃的高温蠕变断裂特性比较

4) ZGS（铂-金合金）　由于熔融态的玻璃对 Pt 的表面张力较小，有很小的平衡浸润角，在玻纤生产中，若用 Pt 制作漏板，熔融玻璃会在喷嘴外蔓延，形成"漫流"，流到邻近的喷嘴，影响玻璃纤维的拉制；而且所导致的熔融玻璃流速变化，会给玻纤质量造成不良的影响。因此，Pt 和

ZGSPt都不适宜制造玻纤漏板的喷嘴，必须使用有较强抗熔融玻璃浸润能力的合金材料。

另外，在XRF（X射线荧光分析）和其他一些现代分析技术中，常需要制备以玻璃质硅酸盐化合物为助熔剂的盘状样品。为了保证分析的精确度，这类样品应有很低的表面粗糙度，这也要求铸造样品的铸模材料必须有很强的抗熔融玻璃浸润能力。

已发现，含金量为3%～5%的铂-金合金，在生产玻璃纤维的温度（1 150～1 400℃）范围内，有很强的抗硼硅玻璃浸润的能力，但不足之处是其高温强度不如铂-铑合金。为了提高铂-金合金的高温强度，在铂-金合金中添加铑，就得到了能满足实际生产应用的Pt-10Rh-5Au、Pt-10Rh-3Au等新合金材料。在20世纪80年代，又进一步发展了ZGS（Pt-5Au）、ZGS（Pt-3Au）等新型弥散强化合金。这类合金在保持了Pt-5Au合金抗熔融玻璃浸润特性的同时，大大提高了合金的高温强度和抗蠕变能力，延长了材料的使用寿命。例如，用其制造的XRF分析样品铸模，使用寿命比传统合金提高了4～5倍。更重要的是，由于Rh的价格高于Pt，而且在所受应力较低时，ZGS（Pt-5Au）合金的抗蠕变断裂能力甚至还高于Pt-10Rh-5Au合金。所以，目前已普遍使用ZGS（Pt-5Au），ZGS（Pt-3Au）、ZGS（Pt-7Rh-3Au）等弥散强化合金制造玻纤漏板的喷嘴和现代分析技术中需接触熔融玻璃的各种器皿。图12.4-58列出了在1 400℃高温条件下对几种合金所施加的应力与断裂时间的关系。由图12.4-58可见，在相同的应力条件下，不论应力大小，ZGS（Pt-5Au）的断裂时间均大于纯Pt和Pt-10Rh合金。在应力较小时，ZGS（Pt-5Au）的断裂时间甚至大于Pt-10Rh-5Au合金。图12.4-59是在1 600℃高温下，几种合金所受应力和断裂时间的关系，由图12.4-58可见ZGS（Pt-10Rh）的高温抗蠕变断裂性能优于ZGS（Pt-5Au），因此，在现代玻纤生产中，除漏板的喷嘴用ZGS（Pt-5Au）制造外，漏板的其他部分主要使用ZGS（Pt-10Rh）材料。

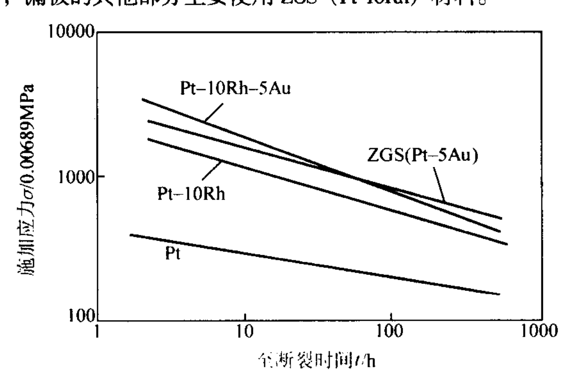


图12.4-58 含5%Au（质量分数）的弥散强化铂合金和其他铂合金在1 400℃的高温蠕变断裂特性

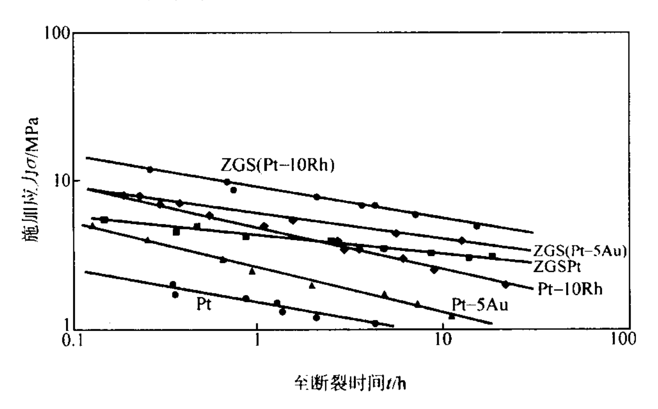


图12.4-59 几种铂合金材料在1 600℃所受应力与断裂时间的关系

2.10.2 ODSPt材料

ODSPt与ZGSPt在组分上的最大差异是：ODSPt中的弥散强化相不是氧化锆，而是氧化钇。ODSPt（或Pt基合金）主要采用粉末冶金方法制造，将粒度小于5 nm的Y_2O_3粉末，按照约1%（体积分数）的浓度与粉末状的Pt（或铂-铑、铂-金合金）均匀混合后，在模具中热压成金属坯，再进行较大变形量的加工，得到所需的片材或丝材。

由于具有Y_2O_3细粒的弥散分布和由加工形成的高度取向性的晶粒结构，ODSPt具有优于纯Pt和铂-铑合金的抗腐蚀能力。ODSPt的结构稳定性较好，软化温度大于800℃，同时在室温下有良好的加工性能，可用轧制、拉拔、旋压等方法加工。ODSPt具有优良的高温强度和抗蠕变断裂性能，在1 400℃，其100 h断裂应力比纯Pt约高4倍，比Pt-20Rh合金约高1倍。表12.4-58列出了ODSPt、ZGSPt和一些铂-铑合金的部分物理性能。

表12.4-58 ODSPt、ZGSPt等合金的部分物理性能

合金	密度(20℃)/g·cm⁻³	电阻率(20℃)/nΩ·m	电阻温度系数(0～100℃)/K⁻¹	硬度HV(退火态)	抗拉强度(20℃)/MPa	伸长率(20℃)/%
纯Pt	21.45	106	0.003 9	40	124.5	40
ODSPt	21.28	116	0.003 9	55	200	40
ZGSPt	21.38	111	0.003 1	60	182.3	42
Pt-10Rh	20.0	192	0.001 7	75	331.0	35
Pt-20Rh	19.7	208	0.001 4	120	400	33
ZGS(Pt-10Rh)	20.0	212	0.001 6	110	354.8	30

ODSPt在玻璃工业和化学工业中得到应用，主要用于制作玻纤漏板和在高温腐蚀条件下使用的各种器皿及坩埚。

2.10.3 其他弥散强化型Pt合金

为了不断改进弥散强化铂合金的制备工艺及拓宽其应用范围，近年国际上有很多新的研究。其中一类方案是用适量稀土和其他元素进行微合金化，并辅之特定的加工和热处理技术以实现弥散强化、固溶强化和晶界强化的综合作用。以下是案例之一。

在Pt中添加总量为0.7%（质量分数）的Y和Zr，用真空熔炼制备合金，再在氧化气氛下进行特定的加工和热处理，可得到一种具有ZrO_2和Y_2O_3细粒弥散分布的新合金。图12.4-60列出了该Pt-0.7（Y+Zr)新合金、纯Pt和Pt-0.7Zr合金的硬度随退火温度变化的曲线，曲线上硬度显著降低的温度为发生再结晶的温度。由图12.4-60可见，Pt-0.7（Y+Zr）合金的再结晶温度比纯Pt高450℃左右，比Pt-0.7Zr合金也要高200℃左右。又如图12.4-61所示，在1 200℃温度下进行长期的热处理，纯Pt的晶粒急剧长大，Pt-0.7Zr的晶粒也有长大的趋势，只有Pt-0.7（Y+Zr）能保持很小的晶粒尺寸。研究发现，在Pt-0.7Zr和Pt-0.7（Y+Zr）合金中都可观察到弥散分布的尺寸为10 nm数量级的氧化物细粒。其中，Pt-0.7Zr合金中的ZrO_2细粒主要分布在晶粒边界附近，而Pt-0.7（Y+Zr）合金中的Y_2O_3细粒不仅在晶界附近有聚集，还弥散分布于晶粒内部。因而Pt-0.7（Y+Zr）合金有更好的高温强度和抗蠕变性能。表12.4-59列出了弥散强化Pt-0.7（Y+Zr）合金和其他几种合金的部分物理性能。

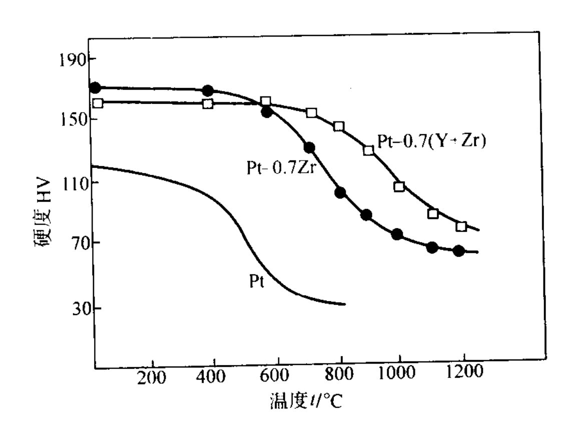


图 12.4-60 经特定处理过的 Pt-0.7Zr、Pt-0.7（Y+Zr）合金和纯铂的退火软化曲线

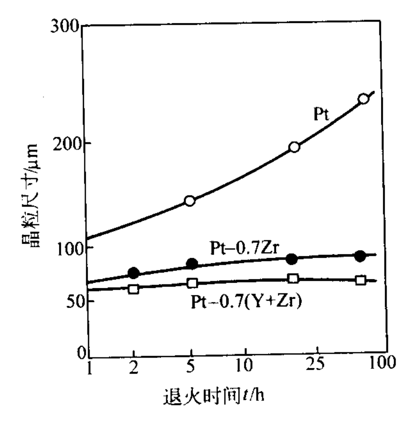


图 12.4-61 经特定处理过的 Pt-0.7Zr、Pt-0.7（Y+Zr）合金和纯铂在 1 200℃的退火时间对晶粒尺寸的影响

表 12.4-59 Pt-0.7（Y+Zr）和 ZGSPt 等合金的部分性能

合金	电阻率（20℃）/nΩ·m	电阻温度系数（0～100℃）/K⁻¹	退火态			1 200℃	
			硬度 HV	伸长率/%	抗拉强度/MPa	抗拉强度/MPa	断裂时间①/h
纯 Pt	106	0.003 9	40	40	124	35.2	—
Pt-0.7Zr	124.6	0.001 7	65	36	278	40.0	3
Pt-0.7（Y+Zr）	124.2	0.001 1	72	35	283	44.6	7.6
ZGSPt	111	0.003 1	60	42	182	37.2	—
Pt-10Rh	192	0.001 7	75	35	330	58.8	—

① 断裂时间的测试条件为：温度—1 200℃，应力—25 MPa。

为了投入实际应用，对这类新的弥散强化合金的微观结构、强化机理和制备技术等都还在进一步深入研究中。

编写：张康侯（昆明贵金属研究所）

第5章　钯及其主要合金

1　钯的基本性质

钯是一种重要的铂族金属，目前价格低于铂，它的化学稳定性比铂差，但具有一些特殊性质，前几年在环境材料、能源材料等方面的用量急剧增加，总用量曾经超过铂。钯的基本参数为：

原子系数	46	摩尔体积	8.37 cm^3/mol
相对原子质量	106.4	化学价	2，4
晶体结构	面心立方	配位数	12
原子直径	0.274 53 nm	热离子发射电位	4.99 eV
离子直径	0.128 nm	电负性	2.1
原子间距离	0.275 1 nm	第一电离能	8.33 eV
晶格常数	0.388 98 nm	第二电离能	19.42 eV
价电子	$4d^{10}$	第三电离能	32.92 eV

钯的天然同位素见本篇第4章的表12.4-1。

1.1　钯的物理性质

1.1.1　钯的晶体学性质

钯具有面心立方型晶体结构，它的晶体学数据见本篇第6章的表12.6-2。

1.1.2　钯的热学性质

1）钯的低温热力学数据见本篇第4章的表12.4-4。

2）钯（固态）在298.15 K的热力学数据见本篇第4章的表12.4-5。

3）钯（气态）在298.15 K的热力学数据见本篇第4章的表12.4-6。

4）钯的熔化特性　钯的熔点为1 828.0 K，但也有文献报道钯的熔点为：1 552℃（Metals Handbook，1990,）钯的其他熔化特性见本篇第4章的表12.4-7。

5）钯的蒸气压力　钯在不同温度下的蒸气压力数据见本篇第4章的表12.4-8。

6）钯的摩尔比热容　在0～1 500℃范围内，钯在不同温度的摩尔热容数据见表12.5-1。

表12.5-1　钯的摩尔比热容

温度/℃	摩尔比热容 $/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	温度/℃	摩尔比热容 $/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
0	25.998	800	30.372
100	26.543	900	30.906
200	27.077	1 000	31.485
300	27.611	1 100	32.020
400	28.145	1 200	32.599
500	28.680	1 300	33.178
600	29.259	1 400	33.712
700	29.793	1 500	34.291

也有文献报道，在0℃时钯的质量比热容 $c_p = 0.245$ kJ/(kg·K)。

7）钯的热导率和线胀系数　钯在不同温度的热导率列于本篇第6章的表12.6-5中。

在20℃时，钯的线胀系数 $\alpha_l = 11.76\times10^{-6}\ K^{-1}$。钯在不同温度的线胀系数见本篇第6章的表12.6-6，相对线胀数据见表12.6-7。

1.1.3　钯的力学性质

1）硬度　对于工业用纯钯（99.85% Pd），铸态的硬度约为44～50HV，随着冷轧制变形量的加大硬度升高，退火后硬度可降至35～42HV。图12.5-1显示了钯的维氏硬度随冷轧变形量的变化；图12.5-2反映了经冷轧再进行退火后，钯的巴氏硬度（HB）随退火温度的变化。图12.5-3显示了一些合金化元素对退火态钯合金硬度的影响。钯的硬度与其制备方法和存在形态有关，电沉积的钯比铸态钯的硬度要高得多。例如，由氯化物电沉积所得钯层的硬度比铸态钯高约190HV，由复杂氮化物电沉积所得钯层的硬度比铸态钯高约400HV。

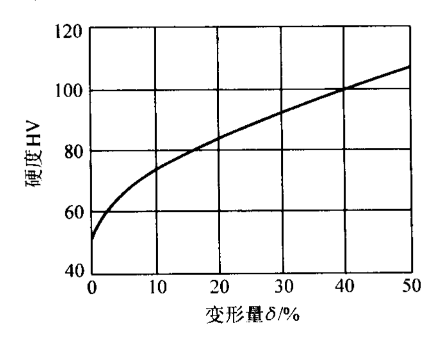


图12.5-1　冷轧钯的硬度随加工变形量的变化

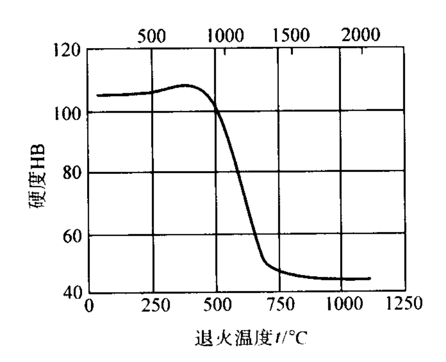


图12.5-2　钯硬度与退火温度的关系

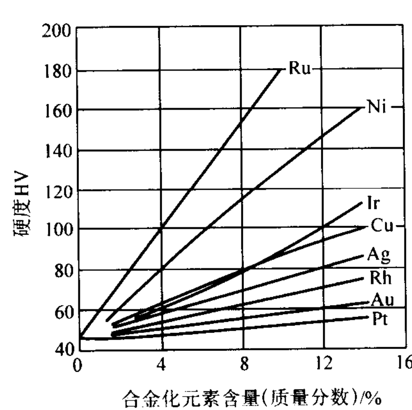


图12.5-3　不同合金化元素对退火态钯硬度的影响

2）抗拉强度及伸长率　对于直径为1.3 mm的工业用纯钯丝（99.85% Pd），在1 000℃左右退火后，抗拉强度为

145 MPa，伸长率为 24%。在 800℃ 退火后，抗拉强度为 172 MPa，伸长率为 30%。表 12.5-2 列举了 1 095℃ 退火后钯材在不同温度中的抗拉强度。

表 12.5-2　钯的抗拉强度

温度/℃	20	200	400	600	800	1 000	1 100
抗拉强度/MPa	193	169	125	87	57	26	20

钯容易吸气，残存气体对其抗拉强度性质影响较大，室温下因其所含气体的数量和种类不同，实测抗拉强度可能在 172 ~ 207 MPa 范围内。图 12.5-4 列出了冷加工变形量为 50% 的排除了氧的钯抗拉强度、比例极限和延伸率随温度的变化，在每个测量温度点的退火时间为 5 min。

3）弹性（室温）弹性模量 $E = 125.8$ GPa；切变模量 $G = 45.2$ GPa；泊松比 $\gamma = 0.39$。

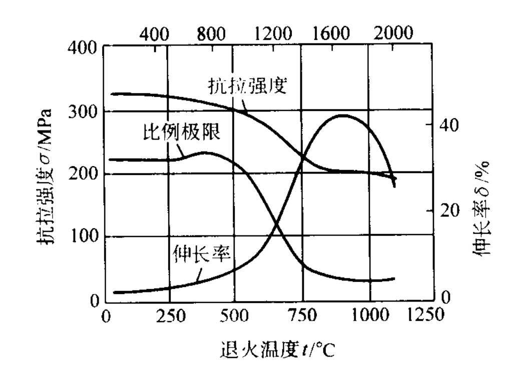


图 12.5-4　冷加工钯的抗拉特性随退火温度的变化

4）质量特性　密度 ρ（20℃）= 12.02 g/cm^3。

5）加工和热处理　钯容易大量吸气，给熔炼和加工带来一定困难。为了除去原料中的气体，可采用原料予烧结、真空充氩熔炼和多次重熔等方法。钯具有良好的塑性，可进行冷加工和热加工。

纯钯的热加工温度一般为 760 ~ 1 095℃，再结晶温度为 595℃。纯钯的退火温度约为 800℃，对于一些较硬的钯合金退火温度约需 1 000 ~ 1 100℃。在热处理中，氮气、氩气或水蒸气都可作为保护气氛。在退火后的缓慢冷却过程中，在 815℃→425℃ 温度范围内，钯材料的表面会出现蓝色氧化膜。为了避免这种情况，退火后应迅速水淬或在氮气氛中急冷。钯的氧化膜可用 10% 的稀硫酸溶液或 10% 的酒石酸溶液洗涤去除，在真空中退火也可得到光亮的表面。

1.1.4　钯的电学性质

1）钯的电阻率　钯在 100 ~ 1 400℃ 温度范围内的部分电阻率数据列于表 12.5-3 中。

表 12.5-3　钯的电阻率

温度/℃	电阻率 ρ /nΩ·m	温度/℃	电阻率 ρ /nΩ·m	温度/℃	电阻率 ρ /nΩ·m
100	140	500	274	900	379
200	174	600	304	1 000	400
300	210	700	332	1 200	448
400	243	800	356	1 400	495

图 12.5-5 显示了 20℃ 时，一些合金化元素对钯电阻率的影响。

2）钯的电阻温度系数　在 0 ~ 1 200℃ 温度范围内，钯在不同温度段适用的电阻温度系数列于表 12.5-4 中。

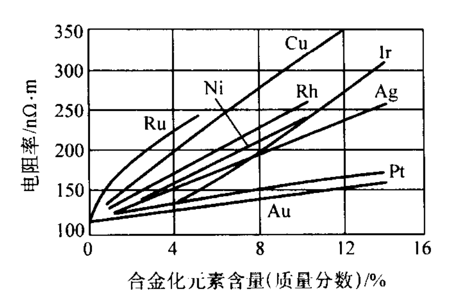


图 12.5-5　不同合金化元素对钯电阻率的影响

表 12.5-4　钯的电阻温度系数

温度范围/℃	0 ~ 100	100 ~ 200	200 ~ 300	300 ~ 400	400 ~ 1 200
电阻温度系数 α_ρ/K^{-1}	0.003 8	0.003 64	0.003 53	0.003 45	0.002 36

3）钯的对铂热电势　在 0℃ 以下，钯的对铂热电势为正值；在 0℃ 以上，钯的对铂热电势为负值。钯在不同温度的对铂热电势数据列于本篇第 6 章的表 12.6-13 中。

1.1.5　钯的光学性质

钯对白光的平均反射率为 62.8%。对于单色光，随着光波长的加大，其反射率急剧提高，图 12.5-6 列出了纯 Pd 和 Pd-5Ru 合金的反射率随入射光波长的变化。钯对单色光的折射率与入射光波长的关系较为复杂，但其衰减系数随入射光波长的增大而加大。表 12.5-5 列出了钯对不同波长入射光的折射率和衰减系数。

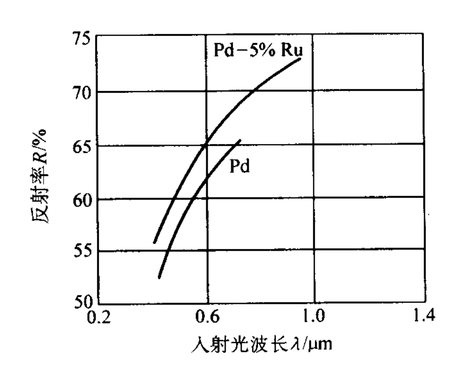


图 12.5-6　Pd 和 Pd-5Ru 合金的反射率随入射光波长的变化

表 12.5-5　钯的部分光学性质

入射光波长/nm	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000
折射率 n	2.8	8.7	4.5	4.0	6.5	8.3	10.0	11.5	13.2
衰减系数 κ	6.2	14.0	14.1	15.8	19.0	22.7	24.7	27.0	29.5

1.1.6　钯的磁学性质

钯在不同温度范围的磁化率见本篇第 4 章的表 12.4-18。

1.2　钯的化学性质

钯的基础化合物、配合物和催化活性将在本篇第 14 章中详细阐述，本节主要介绍钯的抗腐蚀、氧化等方面的性质。

1.2.1　钯的抗腐蚀性质

在 8 种贵金属元素中，钯的综合抗腐蚀性质仅优于银。它耐各种主要介质腐蚀的性能见第 4 章的表 12.4-19。

1.2.2 钯的氧化性质

在大气中，约400℃钯就开始氧化，其主要氧化物有PdO和PdO_2等。因此，当钯在空气或含氧的气氛中开始加热时，会生成氧化物，使样品的质量略有增加；表12.5-6列出了几种钯的主要氧化物及其性质。当温度继续升高至805℃以上时，PdO发生分解，使样品质量逐渐略减。图12.5-7分别显示了在750℃、900℃、1 000℃和1 200℃时，钯在空气中氧化物分解失重与时间的关系。

表12.5-6 钯的主要氧化物

氧化物	颜色	基本性质
PdO	蓝黑	在空气中，805℃以上发生分解 不能溶于水，能溶于王水和浓HBr
$PdO_2 \cdot nH_2O$	深红	在室温能发生缓慢分解，200℃以上发生急剧分解 能溶于酸、酸化的水和浓碱

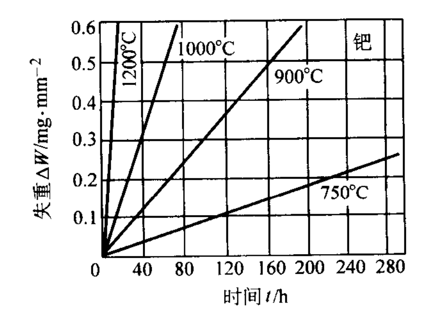


图12.5-7 钯在空气中的高温氧化失重随时间的变化

1.2.3 钯的其他性质

1）钯可能出现的原子价态见本篇第4章的表12.4-21。

2）钯的标准电极电势见本篇第4章的表12.4-22。

3）钯的吸氢性质 在贵金属中，钯具有独特和突出的吸氢能力。钯在吸氢后可形成两种钯基氢固溶体：α相和β相，它们都是面心立方结构。饱和态的α相的晶格常数为0.390 2 nm；初始态β相的晶格常数为0.402 6 nm，随着氢含量的增加，β相的晶格常数也随着增大。当钯中加入金、银或其他过渡族元素时，可以抑制α→β的转变。当合金中氢原子和钯原子的比值n为0.3～0.4时，合金可以保持单一的α相结构及较高的渗透氢的能力。钯吸收氢气后，其密度、磁化率、抗拉强度都随氢含量的增加而降低。在较大范围内，钯的电阻率随氢含量的增加而增加。图12.5-8显示了钯的相对电阻（吸氢后的电阻与未吸氢的电阻之比，R/R_0）随氢含量的变化；同时，该图还显示了钯中的氢含量与较高氢气压强的滞后关系。图12.5-9列举了几种钯基合金中的氢含量随氢气压强的变化。

钯的吸氢能力随温度的提高而降低。在20℃时，1个体积的钯可吸收800体积的氢，而在140℃减至吸收58体积，在1 400℃就只能吸收8体积。1个体积钯可吸收氢的最大极限是2 800体积。被氢所饱和的钯，在真空中加热至300℃，可以全部脱去其中的氢。钯对氢及其同位素还具有良好的选择性透过能力。钯具有的吸氢和透氢特性使它成为现代储氢和制备高纯氢的重要能源材料。

4）钯易与有机气氛发生反应，在表面形成晦暗的有机聚合物层。含贱金属或银的钯合金具有比纯钯强的抗有机污染能力。例如，在Pd-50Ag合金表面形成的有机聚合物的量仅为纯钯的20%。

5）在高温下，炭在钯中有一定溶解度，1 400℃时，炭

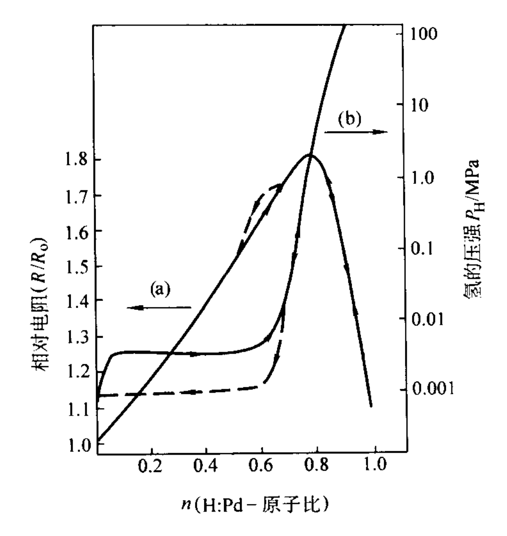


图12.5-8 钯的相对电阻
（a）钯之相对电阻随氢含量的变化
（b）氢压强对钯中氢含量的影响

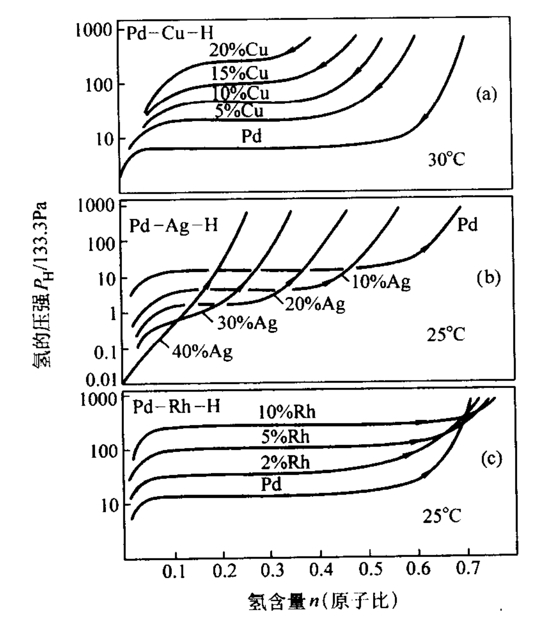


图12.5-9 几种钯基合金中的氢含量随氢压强的变化

在钯中的溶解度大于0.4%，在冷却过程中，炭呈石墨形态析出。钯易与磷、硼、硅形成低熔点共晶，其共晶温度分别为788℃、743℃和798℃。细钯粉和磷蒸气能反应生成磷化物PdP_2，其熔点约为1 150℃。

2 钯的主要合金

2.1 Pd-Ag合金

钯和银形成连续固溶体。在钯-银二元系合金相图中，固相线和液相线之间很靠近，其最小间隔在含钯约为60%的合金处，固相线和液相线间的温度差仅为60℃左右。在固态中尚未发现存在其他的相转变。

2.1.1 Pd-Ag合金的基本应用

钯-银合金是一类在现代产业中应用十分广泛的合金，表12.5-7列出了它们的一些主要用途。

表 12.5-7　钯-银合金的应用

合金	主要用途
Ag-1Pd，Ag-3Pd，Ag-10Pd，…	这类低钯的钯-银合金主要用于制作弱电接点。例如：通讯设备的继电器触点和电话接点等。在电接点工作时，其金属转移比纯银要小。为进一步降低接触电阻，在实际应用中，常在接点表面镀一层金膜
Pd-70Ag，Pd-60Ag，Pd-50Ag，Pd-40Ag，…	含钯量较高的钯-银合金有较强的抗硫化能力，表面不易生成晦暗的氧化膜，有可靠的电接触。可用于制作滑动电接点、精密仪器中的继电器接点、信号仪表中的中等负荷电接点等。为了防止钯合金与周围环境中的有机蒸气反应生成有机络合物（"褐粉"），至使接触电阻变大，在实际应用中，也常在接点表面镀一层金膜
Pd-35Ag，Pd-45Ag	适于制作仪器和自动装置中的电阻应变材料。其中 Pd-35Ag 的抗氧化性能比 Pd-45Ag 好，但电阻温度系数较大，加入适量的锆、钼、铼等元素可降低其电阻温度系数
Pd-40Ag，Pd-80Ag，Pd-60Ag，…	1）用于制作电子工业中使用的导电浆料和电阻浆料。例如：Ag-20Pd 导电带浆料，配以 15% 的玻璃黏合剂及适当的有机载体，当在 850～1 000℃烧成时，其附着力大于 1 200 N/cm^2，方阻小于 0.018 5 Ω/□，厚度为 20～30 μm，有致密的组织 2）Pd-40Ag 合金还用于制作精密电阻丝。该合金具有稳定的电阻（电阻率：420 nΩ·m；电阻温度系数：0.000 03/℃），不易产生火花，并有良好的耐腐蚀性
Ag-10Pd Ag-20Pd-5Mn Ag-33Pd-3Mn…	用于不锈钢及其他耐热合金、难熔金属的钎焊料。例如：Ag-10Pd 合金与镍基钎焊合金相比，具有较低的熔点（1 065℃）和对基体金属较小的渗透性
Pd-23Ag，Pd-25Ag，Pd-30Ag，Pd-40Ag，…	1）用作高纯氢净化材料。例如：Pd-23Ag、Pd-25Ag 都具有较高的透氢速率和机械强度 2）Pd-40Ag 可用于制作将氢气从其他气体中分离出来的隔膜

2.1.2　Pd-Ag 合金的基本性质

1）物理性质　钯-银合金的硬度和抗拉强度最初随银含量的增加而增大，当银含量为 30% 左右时达最大值。此后，银含量继续增加，合金的硬度和抗拉强度都逐渐减少。图 12.5-10 和图 12.5-11 分别给出了加工态及退火态钯-银合金的抗拉强度和硬度随合金成分的变化。银含量约为 35% 时，钯-银合金的电阻率最大；银含量约为 40% 时，合金的电阻温度系数最小。图 12.5-12 给出了钯-银合金的电阻率和电阻温度系数随合金成分的变化。表 12.5-8 列出了几种钯-银合金的部分物理性质。

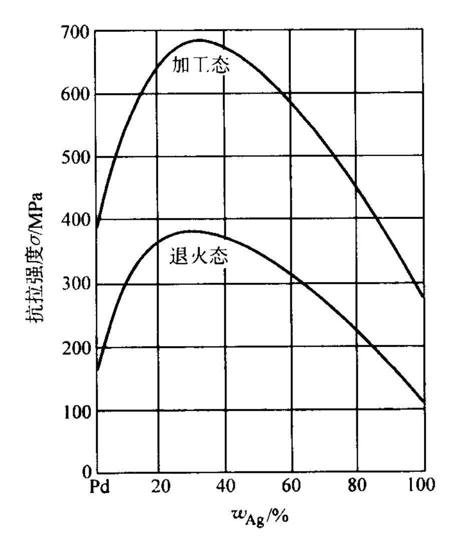


图 12.5-10　钯-银合金的抗拉强度随银含量的变化

2）化学性质

① 所有的钯-银合金都能被硝酸溶解。

② 在没有氧化剂存在的情况下，钯-银合金能抵抗盐酸的腐蚀。

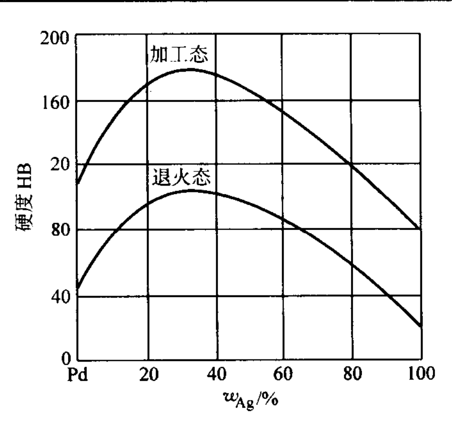


图 12.5-11　钯-银合金的硬度随银含量的变化

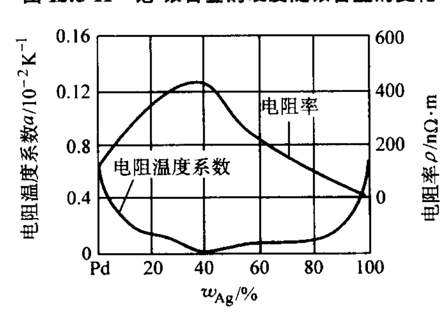


图 12.5-12　钯-银合金的电阻特性随银含量的变化

③ 氰化物能浸蚀钯-银合金，尤其是富银的合金。

④ 合金的高温抗氧化能力随钯含量的增加而提高。如：在 900℃的氧化条件下，Ag-25Pd 合金的质量损失仅为纯银的 50% 左右。

⑤ 银加入钯后可提高氢在其中的溶解度，在不同的温度下，含银量 20%～40% 的钯-银合金分别有最大的氢溶解度，当银含量达到 75% 时，合金的氢溶解度降为零。图

表 12.5-8 钯-银合金的部分物理性质

合金	固相线温度 /℃	液相线温度 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 HB	抗拉强度（退火态）/MPa	热导率 /W·m⁻¹·K⁻¹	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 K⁻¹
Pd-95Ag	980	1 020	10.5	26	196	220	38	—
Pd-90Ag	1 000	1 060	10.6	30	216	142	59	0.000 94
Pd-80Ag	1 070	1 150	10.7	35	245	92	102	0.000 58
Pd-70Ag	1 160	1 230	10.8	36	265	60	160	0.000 43
Pd-60Ag	1 230	1 285	11.1	40	274	46	200	0.000 40
Pd-50Ag	1 290	1 340	11.3	42	304	35	310	0.000 27
Pd-40Ag	1 330	1 399	11.4	52	382	30	420	0.000 03

12.5-13 列出了在 155℃、200℃、260℃、317℃、和 418℃等温条件下，氢在钯-银合金中的溶解度随合金成分的变化。表 12.5-9 列出了几种钯-银合金在 20℃时的吸氢摩尔比和在 350℃及 86 MPa 氢压强条件下的透氢速率。

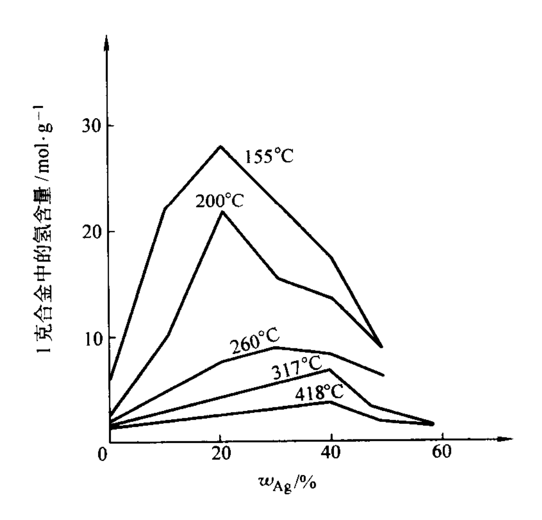


图 12.5-13 氢在 Pd-Ag 合金中的溶解度等温线

表 12.5-9 钯-银合金的吸氢和透氢性能

合金	Pd	Pd-10Ag	Pd-20Ag	Pd-23Ag	Pd-30Ag	Pd-40Ag	Pd-52Ag
吸氢摩尔比 (H/Me)①	—	0.70	0.58	—	0.41	0.37	—
透氢速率 /cm·s⁻¹	1.43	—	2.46	2.48	1.46	—	0.13

① 吸氢摩尔比（H/Me）：在一定温度下，1 mol 钯或其合金所能吸收的氢的摩尔数极限。

⑥ 含钯量较高的钯-银合金用作电触头材料时，在机械及电磁振荡条件下易对周围的有机气氛产生催化作用，在触头表面生成有机聚合物薄膜，从而使接触电阻加大，触头性能变差。含钯量较低的钯-银合金易与含硫及含氯的气体发生反应，导致材料性能恶化。

2.1.3 Pd-Ag 合金的加工

熔炼得到的钯-银合金铸锭一般需在氮气或惰性气体保护下进行均匀化热处理。根据合金成分，均匀化温度为 950～1 250℃，保温时间为 1～3 h，含钯量较高的合金需要较高的均匀化温度。

钯-银合金有良好的加工性能，所有钯-银合金都可以在冷轧开坯后直接进行冷加工，中间退火温度为 750～950℃，保温 20～30 min，含钯量较高的合金需要较高的中间退火温度。为了防止氧化，退火一般在惰性气体或氮气保护下进行。

2.2 Pd-Cu 合金

钯-铜合金在高温形成连续固溶体，在较低温度出现有序-无序转变。已发现存在两个有序相，它们是含铜量约为 74.86%（质量分数）的 $PdCu_5$ 相和含铜量约为 49.8%（质量分数）的 Pd_3Cu_5 相。图 12.5-14 给出了钯-铜二元合金系的相图。

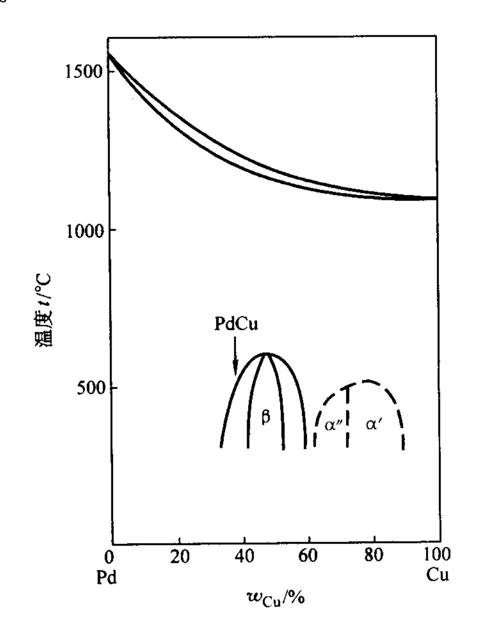


图 12.5-14 钯-铜合金相图

2.2.1 Pd-Cu 合金的基本应用

钯-铜合金在电子、电器工业中有广泛应用。表 12.5-10 列出了部分钯-铜合金的主要用途。

表 12.5-10 钯-铜合金的主要应用

合金	主要应用
Pd-40Cu Pd-15Cu …	用作在毫安培级弱电范围使用的电触头材料。具有良好的抗熔焊性、能承受电路开断时的大电流冲击，抗侵蚀能力强，不会失去光泽，能保证长期的稳定工作
Pd-40Cu	用作电位计的滑环和电刷材料。具有良好的耐磨性能，通过适当的热处理实现合金的有序化后，可降低电阻率，提高传导性能

续表 12.5-10

合金	主要应用
Pd-40Cu	用作高纯氢气的净化材料。在同样条件下，经过有序化处理的 Pd-40Cu 的透氢速率是纯钯的 1.3 ~ 1.5 倍，有较高的强度和较低的价格
Pd-82Cu …	用作高温合金的焊料。与银焊料相比，其熔点高，力学性能高，与镍、钨、钼等高温合金的焊接性能好

2.2.2 钯-铜合金的基本性质

1）物理性质　图 12.5-15 反映了加工态、退火态和时效处理后，钯-铜合金的抗拉强度及伸长率与合金成分的关系，由图可见，经过时效处理后形成的有序化合金的抗拉强度有很大的提高。图 12.5-16 和图 12.5-17 分别显示了合金的电阻率和电阻温度系数与合金成分的关系，其中，有序化合金的电阻率有很大的降低，电阻温度系数有显著增大。表 12.5-11 列出了几种未经过有序化处理的退火态钯-铜合金的部分物理性质。

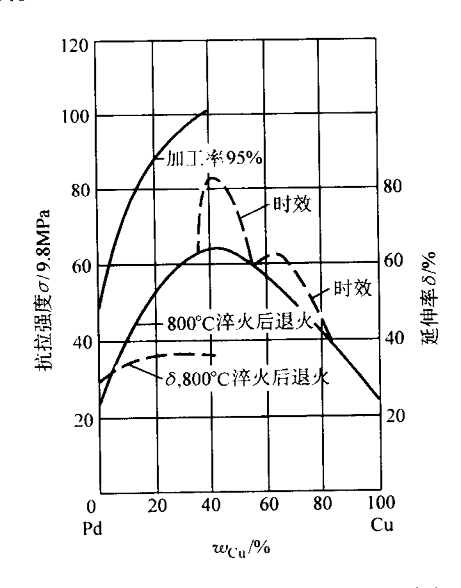


图 12.5-15　经过不同处理后钯-铜合金的抗拉强度和延伸率

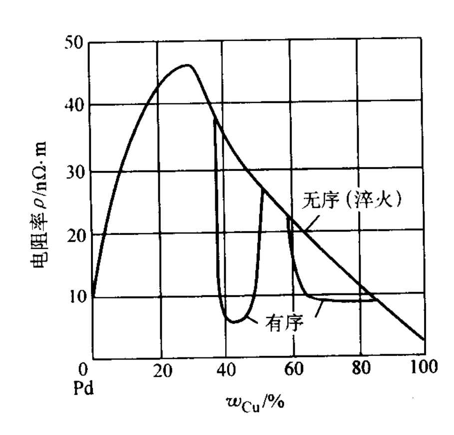


图 12.5-16　钯-铜合金的电阻率随成分及状态的变化（20℃）

经过有序化处理后，合金的性能会有很大变化。例如：对于 Pd-40Cu 合金，经过热处理淬火后，电阻率为 350 nΩ·m，电阻温度系数为 0.000 32/℃；在冷加工后通过 300℃时效处理，实现合金的有序化后，该合金的电阻率可下降至 35 nΩ·m，电阻温度系数上升为 0.002 24/℃。

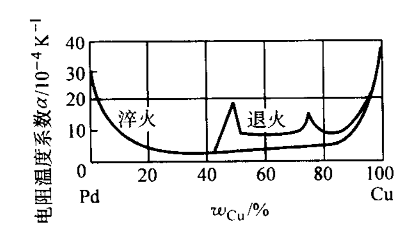


图 12.5-17　钯-铜合金的电阻温度系数与成分及状态的关系

表 12.5-11　钯-铜合金的物理性质

合金	液相线 /℃	固相线 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 HB	电阻率① /nΩ·m	电阻温度系数/K⁻¹
Pd-5Cu	1 490	1 480	11.4	55	216	0.001 3
Pd-10Cu	1 450	1 420	11.7	69	294	0.000 8
Pd-30Cu	1 280	1 250	10.75	80	447	0.000 2
Pd-40Cu	1 224	1 196	10.60	80	350	0.000 32

① 电阻率为在 20℃时的测定值。电阻温度系数适用范围为20 ~ 100℃。

2）化学性质

① 钯-铜合金的抗酸、碱腐蚀能力随铜含量的增加而降低。

② 对于含 30% ~ 60% Cu（质量分数）的钯-铜合金，经适当的冷加工或氢固溶能促进合金的有序化。

③ 钯-铜合金具有选择性透氢能力。含 30% ~ 60% Cu（质量分数）的钯-铜合金都是有效的透氢材料，经过有序化处理后它们的透氢速率可大幅度提高。

④ 用作高纯氢净化材料的钯-铜合金的使用温度不能超过 600℃，常用温度为 300 ~ 400℃。

2.2.3 钯-铜合金的加工

1）铸态的钯-铜合金经高温均匀化热处理水淬后都可以进行冷轧或冷锻开坯。均匀化热处理的温度随合金中铜含量的减少而提高。例如：Pd-40Cu 合金的均匀化热处理温度为 920 ~ 980℃。

2）钯-铜合金都可以进行冷加工，其中间退火温度可随合金中铜含量的减少而提高。例如：Pd-40Cu 合金的中间退火温度为 920℃左右，保温时间为 20 ~ 30 min，道次加工率约为 10%，两次退火间的总加工率不超过 70%。

2.3 Pd-Ru 合金

钯-钌二元合金系是一个简单的包晶系，包晶反应温度约为 1 585℃，图 12.5-18 列出了 Pd-Ru 二元系的相图。在过渡金属中钌对钯有最为显著的强化作用。

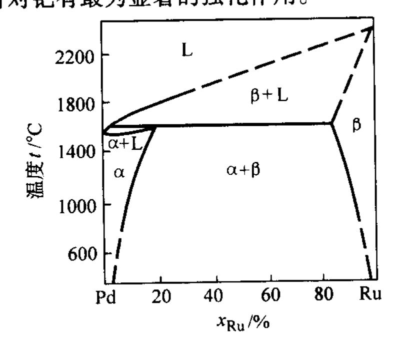


图 12.5-18　钯-钌合金相图

2.3.1 Pd-Ru 合金的基本应用

表 12.5-12 列出了几种主要钯-钌合金的基本用途。

表 12.5-12　钯-钌合金的应用

合金	主要用途
Pd-4.5Ru	1）用于制作首饰。在北美是首饰行业常用的标准钯-钌合金。具有良好的抗氧化性能和适宜的硬度，可采用锻造或铸造工艺制作首饰 2）具有优于纯钯的透氢性能和较高的强度，用于制作氢气净化器中的核心部件—扩散隔膜
Pd-10Ru Pd-12Ru	1）用于制作电触头材料。具有良好的耐磨性能，较高的硬度，较强的抗电弧熔接性能和抗材料转移能力 2）用于制作在一些人造纤维生产中的喷丝头
Pd-10Ru	用于制作电阻材料

2.3.2　Pd-Ru合金的基本性质

钯-钌合金的物理化学性质随钌含量的不同有很大变化，图 12.5-19 显示了经不同条件热处理后的钯-钌合金硬度。在整个合金成分区域，随着钌含量的增加，合金的硬度急剧上升，至钌基固溶区边缘（即钯在钌中的固溶极限附近），合金的硬度达最大值。图 12.5-20 显示了富钯区域的钯-钌合金的电阻率，在钯基固溶区边缘，合金有最大的电阻率。表 12.5-13 和表 12.5-14 中列出了应用最广的 Pd-4.5Ru 合金的部分物理性能数据。

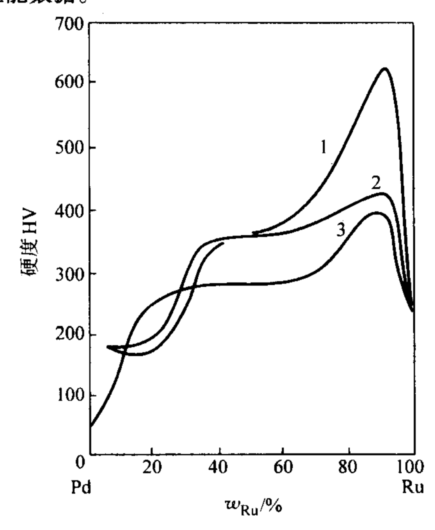


图 12.5-19　经不同处理后的钯-钌合金的硬度
1—在 850℃保温 168 h 后淬火；
2—在 700℃保温 216 h 后淬火；
3—在 1 500℃保温 16～24 h 后淬火

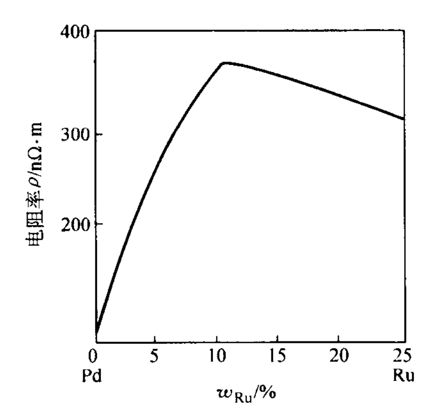


图 12.5-20　钯-钌合金在 20℃的电阻率
（经 1 340℃热处理后淬火）

表 12.5-13　合金 Pd-4.5Ru 的力学性能（室温）

合金状态	硬度 HV	比例极限 /MPa	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	弹性模量 /GPa	密度 /g·cm⁻³
退火态①	152	270	350	380	30	—	12.07 退火态
加工态②	286	—	—	560	3	141	11.62 铸态

① 退火态：退火温度为 1 000℃。
② 加工态：热加工变形量为 60%。

表 12.5-14　合金 Pd-4.5Ru 的对铂热电势和抗拉强度

温度 /℃	热电势 /mv	抗拉强度/MPa	
		纯 Pd	Pd-4.5Ru
室温	—	192	380
200	+2.56	167	299
400	+5.73	123	241
600	+9.00	87	183
800	+12.12	57	116
1 000	+15.30	26	64
1 100	—	20	42
1 200	+18.36	—	—

图 12.5-21 显示了退火温度对 Pd-4.5Ru 合金的抗拉强度和伸长率的影响。另外，在 20℃时，Pd-4.5Ru 合金的电阻率为 242 nΩ·m；在 0～100℃的温度范围它的电阻温度系数为 0.001 3/℃。

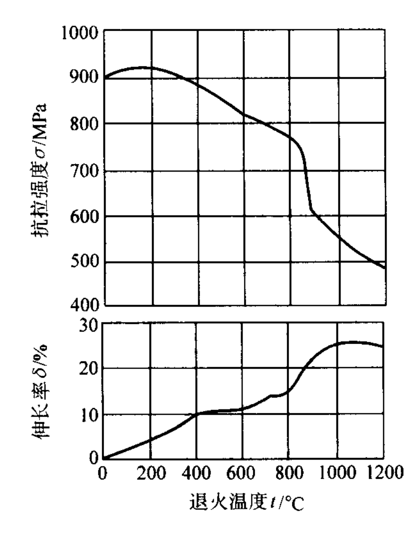


图 12.5-21　退火温度对 Pd-4.5Ru 合金抗拉强度的影响

2.3.3　Pd-Ru合金的加工

1）含 Ru 量高的钯-钌合金难于进行机械加工。

2）含钌量低于 15%的合金铸锭可在 1 200～1 300℃热锻开坯，加工率可达 50%左右后可进行冷加工。冷加工的道次加工率为 3%～10%，视合金成分而定，冷加工间的退火温度为 900～1 000℃。其中，Pd-4.5Ru 合金的退火温度为 900℃。为防止氧化，一般在氮气保护或真空条件下退火。

3）在制作高品质首饰的工艺中，退火常在含有 3%～7%氢气的氮气氛中进行。如采用火炬退火，则应在氢氧焰或氧乙炔的火焰中进行。

4) 可采用氢氧焰或氧乙炔对铸态首饰部件进行焊接，为防止焊接件的撕裂，应注意严格防止氧、硫、硅、磷等杂质可能造成的污染。

2.4　Pd-Ir 合金

钯-铱二元合金系的高温区域尚未被研究清楚，有的文献认为在高于 1 480℃的温度范围，钯铱合金形成连续固溶体；也有文献认为可能在 1 760℃附近存在包晶反应。但基本上公认，含 50% ~ 55% Pd（质量分数）的合金，在 1 480℃左右发生固溶体分解，由均匀的连续固溶体分解为钯基固溶体（记为（Pd）或 α 相）和铱基固溶体（记为（Ir）或 β 相)。图 12.5-22 列出了钯-铱二元合金相图，由该图可见，在较低温度下，二相区（Ir）+（Pd）覆盖了含 5% ~ 97%Pd（摩尔分数）的广大区域。

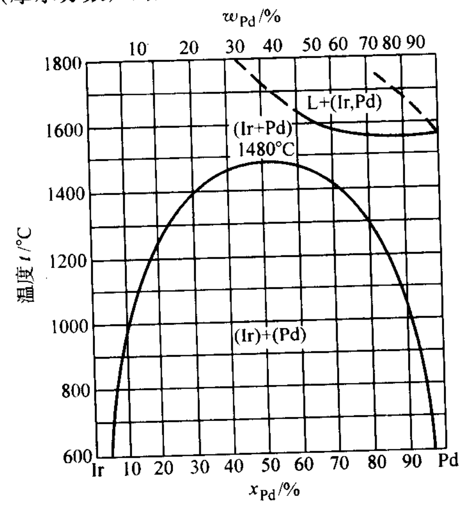


图 12.5-22　钯-铱合金相图

2.4.1　Pd-Ir 合金的基本应用

表 12.5-15 列出了几种主要钯-铱合金的基本用途。

表 12.5-15　钯-铱合金的主要用途

主要合金	基本用途
Pd-10Ir，Pd-18Ir，Pd-30Ir	1）用于制作电触头材料，可取代部分铂基合金 2）用于制作电刷材料。其中，Pd-30Ir 合金有较高的硬度和较强的抗腐蚀能力，在恶劣环境中工作有较好的稳定性，但是其电阻率也较高
Pd-（0.3 ~ 5）Ir，Pd-（20 ~ 30）Ir 和一些钯-铱-铑三元合金	分别用于制作生产多种人造纤维的喷丝头

2.4.2　Pd-Ir 合金的基本性质

在富钯区域，钯-铱合金的电阻率和硬度随铱含量的增加而升高，电阻温度系数随铱含量的增加而降低。图 12.5-23 和图 12.5-24 分别显示了钯-铱合金的电阻率、电阻温度系数和硬度随合金成分的变化。由图 12.5-24 还可以看出，在固溶体发生分解的区域，α 相的显微硬度低于 β 相。表 12.5-16 列出了两种常用钯-铱合金的主要物理性能。

2.4.3　Pd-Ir 合金的加工

含铱量较高的钯-铱合金很难用常规方法加工，含铱量较低的合金一般需首先进行热加工开坯，然后才能冷加工。表 12.5-17 列出了钯-铱合金的加工条件。

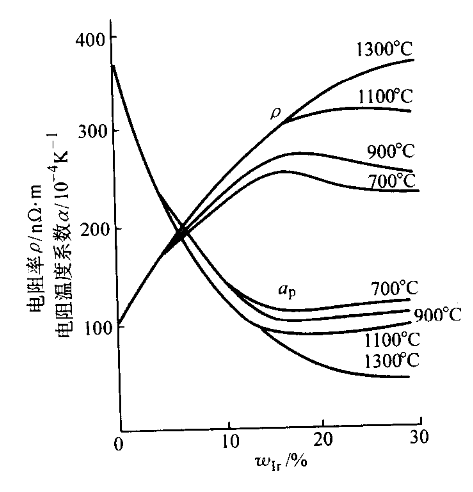


图 12.5-23　钯-铱合金的电阻率和电阻温度系数

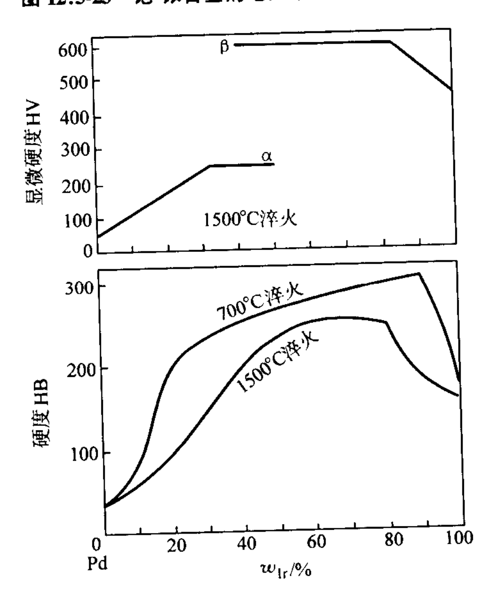


图 12.5-24　钯-铱合金的硬度和 α、β 相的显微硬度

表 12.5-16　Pd-10Ir 和 Pd-18Ir 合金的性能

合金	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 /K^{-1}	硬度 HV	硬度 HB	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	对铜热电势 /mV
Pd-10Ir	1 650	12.6	260	0.001 33	125	125	368	30	1.24
Pd-18Ir	1 750	13.5	351	0.000 75	—	195	607	—	—

表 12.5-17　钯-铱合金的加工

合金	加工条件	
含铱量超过 30% 的钯-铱合金	难于进行机械加工	
含铱量低于 20% 的钯-铱合金	铸锭热锻开坯	热锻温度：1 100 ~ 1 250℃
	铸锭热锻开坯	热锻总加工率：> 60%
	冷加工	道次加工率：约 10%
	冷加工	退火间总加工率：60% ~ 90%
	冷加工	退火温度：850 ~ 900℃
	冷加工	退火保温时间：约 20 min

2.5　Pd-W 合金

钯-钨二元系是一个简单的包晶系，包晶反应温度约为 1815℃（也有文献报道约为 2175℃）。图 12.5-25 列出了钯-钨二元合金相图。

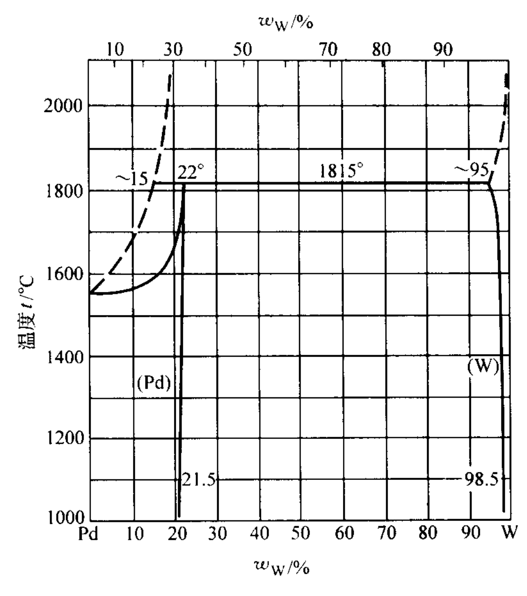


图 12.5-25　钯-钨合金相图

2.5.1　Pd-W 合金的基本应用

富钯的钯-钨合金具有比纯钯高得多的硬度和抗拉强度，抗腐蚀能力也较强。其中，含钨量小于 25% 的钯-钨合金在工业上有较多的应用，表 12.5-18 列出了几种钯-钨合金的主要用途。

表 12.5-18　部分钯-钨合金的主要用途

合金	主要用途
Pd-8W，Pd-10W	1）用作在某些高温恶劣环境中使用的弹性材料。具有良好的弹性和耐腐蚀能力 2）用作焊接镍-钛等高温合金的钎焊材料
Pd-5W，Pd-10W，Pd-20W，Pd-25W	用作电阻材料。具有较好的耐腐蚀能力和较强的使用寿命

2.5.2　Pd-W 合金的基本性质

对处于钯基固溶体固溶度极限附近的含钨量约为13%～20%的钯-钨合金，在 700℃左右退火并缓慢冷却后，合金的电阻率、硬度和对铜热电势都会有大幅度的升高，电阻温度系数会有较大的降低，一些文献称其为“K-状态”。退火后急剧冷却的钯-钨合金“K-状态”不明显。图 12.5-26 反映了在 700℃退火 1 h 后缓慢冷却之钯-钨合金的对铜热电势与合金成分的关系。表 12.5-19 列出了几种常用钯-钨合金的部分物理性能。

2.5.3　Pd-W 合金的加工

含 5%～25%钨的钯-钨合金的加工可参照表 12.5-17 中钯-铱合金的加工条件进行。但随合金中钨含量的增加，其热加工温度和冷加工间的退火温度应相应地适当升高。为了防止加工过程中出现明显的“K-状态”，退火后应及时淬火冷却。

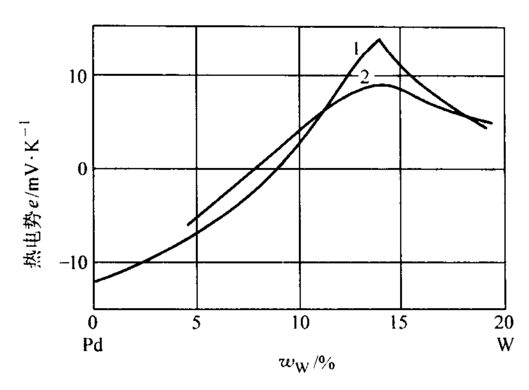


图 12.5-26　钯-钨合金的对铜热电势

1—700℃退火 1 小时，慢冷；2—加工态，加工率为 50%

表 12.5-19　钯-钨合金的物理性能

合金	硬度 HB		抗拉强度/MPa		伸长率/%		电阻率 /nΩ·m
	加工态	退火态	加工态	退火态	加工态	退火态	
Pd-10W	260	100	980	500	2	31	380
Pd-20W	330	130	1 607	627	2	40	1 100
Pd-25W	350	140	1 764	706	2	40	1 180

2.6　Pd-RE（稀土）合金

钯-稀土二元合金系基本上都是具有多个中间相的复杂体系，图 12.5-27 的 Pd-Pr 合金相图是典型的 Pd-RE 二元系相图。由图 12.5-27 可见，稀土元素在钯中有较大的固溶度，这在铂族金属中是比较突出的，因此稀土元素对钯的固溶强化作用也最为显著。表 12.5-20 分别列出了 Sc、Y 和各种镧系元素在钯中的极限固溶度及一些相关参数。由于不同作者测定的部分实验数据不一致，所以表中有的极限固溶度列出了几个值。

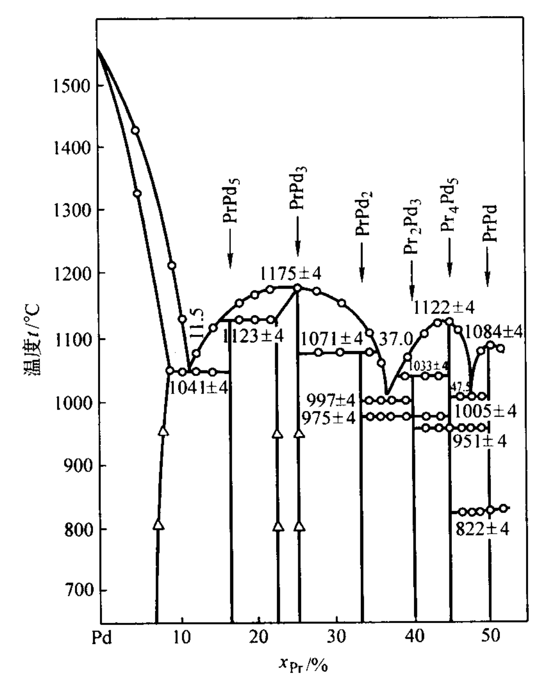


图 12.5-27　Pd-Pr 合金相图

○—DTA 方法测量数据；△—点阵参数法测量数据

表 12.5-20　稀土在钯中的极限固溶度及其相关参数

元素	原子半径 /nm	电负性	极限固溶度（摩尔分数）/%	A①	B②	H③
Pd	0.137	2.2	—	—	—	—
Sc	0.164	1.27	15	2.37	0.2	0.476
Y	0.180	1.2	12.3，11	1.2	0.31	0.377
La	0.187 9	1.17	1.5	0.77	0.37	0.286
Ce	0.182 5	1.21	7，12.2，13	0.76	0.33	0.252
Pr	0.182 8	1.2	9	0.75	0.35	0.251
Nd	0.182 1	1.19	1.5，4	0.74	0.33	0.244
Sm	0.180 4	1.18	10.3	0.71	0.32	0.227
Eu	0.204 2	1.2	10	0.70	0.49	0.343
Gd	0.180 1	1.2	12，11	0.68	0.32	0.214
Tb	0.187 3	1.21	—	0.67	0.30	0.202
Dy	0.177 4	1.21	12.3	0.65	0.295	0.192
Ho	0.176 6	1.21	12.5	0.64	0.29	0.185
Er	0.175 7	1.22	13	0.64	0.28	0.181
Tm	0.174 6	1.22	—	0.63	0.274	0.173
Yb	0.174 0	1.21	16.5	0.62	0.27	0.167
Lu	0.173 5	1.21	—	0.61	0.266	0.163

① A = Pd 的原子量/RE 的原子量。
② B = （RE 原子半径 - Pd 原子半径）/Pd 原子半径。
③ H = A × B。

在固溶度极限范围内，钯-稀土合金的强度随稀土含量的增加呈线性提高。图 12.5-28 分别列出了在 900℃热处理后，钯基合金中稀土合金化元素的含量对合金抗拉强度的影响。由图可见，在添加量相同的情况下，原子半径较大的轻稀土元素对钯有较显著的强化作用。钯-稀土合金有良好的应用前景，对其相关新材料的研究和开发尚在进行中。

2.7　Pd-Ag-RE（稀土）合金

钯-银合金在电子、电器等产业有广泛的用途，但是还存在一些不足。例如，其中含钯量较低的合金虽然有优良的导电能力和较低的价格，但是它们的硬度和抗拉强度较低，抗环境硫化腐蚀的性能也较差，用于制作电触头材料，其表面容易生成硫化膜，使接触电阻增大。含钯量较高的合金虽然有较高的强度和抗硫化能力，但是抗有机污染的能力降低了，而且由于钯含量的增加，至使合金的成本也大大增加了。为了提高低钯含量钯-银合金的强度和抗环境硫化腐蚀的能力，使其在实际应用中能替代高钯合金，从而大幅度降低昂贵金属 Pd 的用量，近年在研究 Pd-Ag-RE 三元合金相图的基础上，采用了特定的加工和热处理技术，开发了系列含适量稀土的新合金。图 12.5-29 列出了已发表的具有代表性的 Pd-Ag-Gd 三元系相图的 700℃等温截面。表 12.5-21 列出了几种传统 Pd-Ag 合金和含稀土的 Pd-Ag-RE 新合金的硬度、抗拉强度和抗硫化等性能。

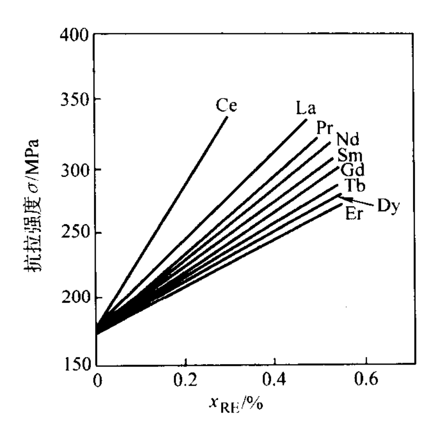


图 12.5-28　稀土含量对钯基合金抗拉强度的影响（900℃退火后）

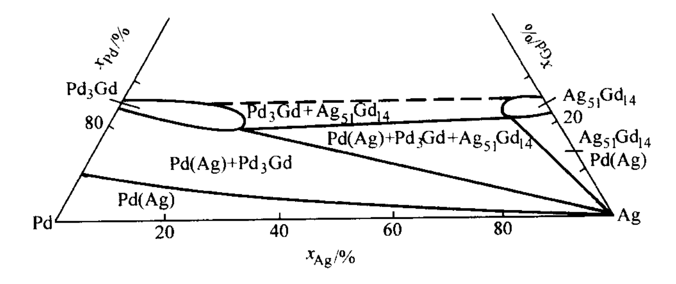


图 12.5-29　Ag-Pd-Gd 三元系相图的 700℃等温截面

表 12.5-21　Pd-Ag 和 Pd-Ag-RE 合金的部分性能

合金（退火态）	硬度 HV	抗拉强度 /MPa	电阻率 /nΩ·m	电阻温度系数 /K⁻¹	接触电阻①/mΩ 硫化前	接触电阻①/mΩ 硫化后②	硫化后接触电阻的增加倍数 A③
Pd-80Ag	60	245	102	0.000 58	2.1	20.2	9.6
Pd-80Ag-0.5Gd	85	313	108	0.000 61	2.0	11.8	5.9
Pd-70Ag	73	265	160	0.000 43	3.4	10.0	2.9
Pd-70Ag-1.5Gd	119	421	161	0.000 46	2.9	6.1	2.1
Pd-50Ag	94	304	310	0.000 27	4.5	11.5	2.5

① 按 GB/T 15078—1994 标准测量接触电阻。接触压力：20 g；开路电压：6 V；工作电流：10 mA。
② 硫化条件　SO_2 浓度：~5×10^{-6}，湿度：过饱和；温度：室温；时间：10 d。
③ A = 硫化后接触电阻/硫化前接触电阻，A 值越低表明合金抗硫化能力越强，在硫化气氛中越稳定。

由表 12.5-21 可见，经特定加工及热处理的钯-银-稀土新合金与含钯量相同的钯-银合金相比，综合性能均有较大的提高。研究发现，在这些新合金的晶粒内部和晶粒边界上都弥散分布着稀土氧化物的细粒。正是这种弥散强化和稀土金属作为溶质的固溶强化综合作用，使得新合金具有较高的强度、很细的晶粒和较强的抗硫化腐蚀能力。目前这类新合金已取得发明专利，在电接触材料等领域的实际应用中也已成功地用低钯新合金取代了 Pd-50Ag、Pd-40Ag 等合金。

编写：张康侯（昆明贵金属研究所）

第6章　铑、钌、铱、锇及其主要合金

1　铑、钌、铱、锇的基本性质

铑、钌、铱、锇在地壳中的含量都比铂和钯低得多，其地壳含有率分别仅约为 0.001 g/t。铑没有天然同位素，钌、铱、锇的天然同位素见本篇第 4 章的表 12.4-1。铱和锇是已知元素中密度最高的金属。在现有金属中铱和铑对酸的化学稳定性最好。在铂族金属中，铑的反射率最高；锇的熔点最高，硬度最高，弹性模量最大。铑、钌、铱、锇的一些基本参数如表 12.6-1 所示。

表 12.6-1　铑、钌、铱、锇的基本参数

元素名称	铑 Rh	钌 Ru	铱 Ir	锇 Os
原子系数	45	44	77	76
相对原子质量	102.905	101.07	192.22	190.2
晶体结构①	fcc	cph	fcc	cph
原子直径/nm	0.268 4	0.267	0.270 9	0.270
离子直径/nm	0.130	0.124	0.130	0.130
原子间距离/nm	0.268 9	$d_1=0.264\ 49$ $d_2=0.270\ 03$	0.271 5	$d_1=0.267\ 0$ $d_2=0.272\ 98$
晶格参数/nm	0.380 31	$a=0.270\ 55$ $c=0.428\ 16$	0.383 94	$a=0.273\ 41$ $c=0.432\ 00$
摩尔体积 /$cm^3\cdot mol^{-1}$	8.29	8.18	8.53	8.38
价电子	$4d^85s^1$	$4d^75s^1$	$5d^76s^2$	$5d^66s^2$
化学价	3	3、4、6、8	3、4	4、6、8
配位数	12	6+6	12	6+6
热离子发射电位/ev	4.8	>4.56	5.40	4.7
电负性	2.1	2.0	2.1	2.1
第一电离能/eV	7.46	7.364	9.0	8.7
第二电离能/eV	18.07	16.76	—	17
第三电离能/eV	31.05	28.46	—	—

① cph=密排六方；fcc=面心立方。

在铂族金属中，只发现钌有三个同素异形体转变，在 1 035℃时发生 Ru（α）→Ru（β）；在 1 190℃时发生 Ru（β）→Ru（γ）；在 1 500℃时发生 Ru（γ）→Ru（δ）。由于存在同素异形体转变，在不同的温度范围内，钌的部分物理性质会有不同的变化规律。

1.1　铑、钌、铱、锇的物理性质

1.1.1　铑、钌、铱、锇的晶体学性质

对铂族金属的晶格常数已有较多的研究报道，但各篇文献的数据略有差别，表 12.6-2 列出了 1989 年在 Platinum Metals Rev.33（1）上刊登的经过评估的一组在温度为 20℃时的晶体学数据，供参考。

表 12.6-2　铂族金属的晶体学数据（20℃）

元素	原子系数	相对原子质量	晶体结构	晶格参数		最邻近原子间距离/nm	密度 /$g\cdot cm^{-3}$
				a/nm	c/nm		
Ru	44	101.07	cph	0.270 55	0.428 16	0.267 78	12.370
Rh	45	102.905 5	fcc	0.380 34	—	0.268 94	12.420
Pd	46	106.42	fcc	0.389 02	—	0.275 08	12.010
Os	76	190.2①	cph	0.273 43	0.432 00	0.270 48	22.590
Ir	77	192.22	fcc	0.383 92	—	0.271 47	22.560
Pt	78	195.08	fcc	0.392 35	—	0.277 43	21.450

① 190.2 是目前公认的值，但该值是在考虑到同位素分布的基础上测定的，实际用于计算的密度值通常为 190.238 ± 0.005。

表 11.6-2 中的密度计算公式为：

$$密度\ fcc=4A_r/N_A\times(a\times10^{-7})^3$$

$$密度\ cph=2A_r/N_A\times\sin60^\circ\times(a\times10^{-7})^3\times(c\times10^{-7})^3$$

式中，A_r=元素的原子量；N_A=阿伏加德罗（Avogadro）常数；a、c 为晶格参数，nm。

表 12.6-3 是近年报道的 Rh 的晶体学数据，钌、铱、锇的类似晶体学数据表尚未见报道。

表 12.6-3　铑的晶体学数据

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 (δ_a/a) /%	点阵参数 a/nm	原子间距 /nm	原子体积 /$10^{-3}nm^3$	摩尔体积 /$10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	密度 /$g\cdot cm^{-3}$
0	0	-0.160 3	0.379 73	0.268 51	13.689	8.244	12.483
10	0.023	-0.160 3	0.379 73	0.268 51	13.689	8.244	12.483
20	0.091	-0.160 3	0.379 73	0.268 51	13.689	8.244	12.483
30	0.34	-0.160 1	0.379 73	0.268 51	13.689	8.244	12.483
40	0.86	-0.159 5	0.379 73	0.268 51	13.689	8.244	12.483
50	1.61	-0.158 3	0.379 74	0.268 52	13.690	8.244	12.482
60	2.41	-0.156 3	0.379 75	0.268 52	13.690	8.245	12.482
70	3.16	-0.153 5	0.379 76	0.268 53	13.692	8.245	12.481
80	3.85	-0.150 0	0.379 77	0.268 54	13.693	8.246	12.479

续表 12.6-3

温度 /K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$	长度变化 (δ_a/a) /%	点阵参数 a/nm	原子间距 /nm	原子体积 $/10^{-3}nm^3$	摩尔体积 $/10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	密度 $/g\cdot cm^{-3}$
90	4.45	-0.145 8	0.379 79	0.268 55	13.695	8.247	12.478
100	4.98	-0.141 1	0.379 80	0.268 56	13.697	8.248	12.476
110	5.43	-0.135 9	0.379 82	0.268 58	13.699	8.250	12.474
120	5.83	-0.130 3	0.379 84	0.268 59	13.701	8.251	12.472
130	6.16	-0.124 3	0.379 87	0.268 61	13.704	8.253	12.470
140	6.46	-0.118 0	0.379 89	0.268 62	13.706	8.254	12.467
150	6.71	-0.111 4	0.379 92	0.268 64	13.709	8.256	12.465
160	6.94	-0.104 6	0.379 94	0.268 66	13.712	8.257	12.462
180	7.32	-0.090 3	0.380 00	0.268 70	13.718	8.261	12.457
200	7.61	-0.075 4	0.380 05	0.268 74	13.724	8.265	12.451
220	7.86	-0.059 9	0.380 11	0.268 78	13.730	8.268	12.446
240	8.07	-0.044 0	0.380 17	0.2688 2	13.737	8.272	12.440
260	8.24	-0.027 7	0.380 23	0.268 87	13.743	8.276	12.433
280	8.38	-0.011 1	0.380 30	0.268 91	13.750	8.281	12.427
293.15	8.46	0	0.380 34	0.268 94	13.755	8.283	12.423
300	8.48	0.006	0.380 36	0.268 96	13.757	8.285	12.421
400	8.87	0.093	0.380 69	0.269 19	13.793	8.306	12.389
500	9.25	0.183	0.381 04	0.269 43	13.831	8.329	12.355
600	9.64	0.278	0.381 40	0.269 69	13.870	8.353	12.320
700	10.03	0.377	0.381 77	0.269 95	13.911	8.377	12.284
800	10.43	0.479	0.382 16	0.270 23	13.954	8.403	12.246
900	10.86	0.586	0.382 57	0.270 52	13.998	8.430	12.207
1 000	11.31	0.698	0.382 99	0.270 82	14.045	8.458	12.167
1 100	11.79	0.814	0.383 44	0.271 13	14.094	8.487	12.125
1 200	12.31	0.936	0.383 90	0.271 46	14.145	8.518	12.081
1 300	12.87	1.063	0.384 38	0.271 80	14.198	8.550	12.035
1 400	13.48	1.196	0.384 89	0.272 16	14.254	8.584	11.988
1 500	14.14	1.336	0.385 42	0.272 53	14.314	8.620	11.938
1 600	14.86	1.483	0.385 98	0.272 93	14.376	8.657	11.886
1 700	15.64	1.638	0.385 67	0.273 35	14.442	8.697	11.832
1 800	16.50	1.801	0.387 19	0.273 79	14.512	8.739	11.775
1 900	17.42	1.974	0.387 85	0.274 25	14.586	8.784	11.716
2 000	18.43	2.157	0.388 54	0.274 74	14.664	8.831	11.653
2 100	19.52	2.351	0.389 28	0.275 26	14.748	8.881	11.587
2 200	20.69	2.557	0.390 06	0.275 82	14.837	8.935	11.517
2 236	21.14	2.634	0.390 36	0.276 02	14.871	8.955	11.491

1.1.2 铑、钌、铱、锇的热学性质

1）铑、钌、铱、锇的低温热力学数据见本篇第4章的表 12.4-4。

2）铑、钌、铱、锇（固态）在 298.15 K 的热力学数据见本篇第4章的表 12.4-5。

3）铑、钌、铱、锇（气态）在 298.15 K 的热力学数据见本篇第4章的表 12.4-6。

4）铑、钌、铱、锇的熔化特性见本篇第4章的表 12.4-7。

5）铑、钌、铱、锇在不同温度下的蒸气压强见本篇第4章的 表 12.4-8。

6）铑、钌、铱、锇的摩尔比热容　在铂族金属中，铑的摩尔比热容略大。表 12.6-4 列出了在不同温度下铑、钌、铱、锇的摩尔比热容数据。

表 12.6-4 铑、钌、铱、锇的摩尔比热容

温度 /℃	摩尔比热容/J·mol⁻¹·K⁻¹			
	Rh	Ru	Ir	Os
0	25.383	23.292	24.719	24.672
100	25.930	23.986	25.343	25.002
200	26.705	24.663	25.906	25.400
300	27.610	25.339	26.469	25.798
400	28.644	26.016	27.113	26.197
500	29.720	26.693	27.676	26.515
600	30.797	27.412	28.320	26.913
700	31.831	28.089	28.883	27.311
800	32.822	28.766	29.446	27.709
900	33.640	29.443	30.090	28.028
1 000	34.329	30.120	30.653	28.426
1 100	34.760	28.131	31.296	28.824
1 200	34.975	30.881	31.860	29.143
1 300	—	31.516	32.423	29.541
1 400	—	33.800	33.066	29.939
1 500	—	—	33.630	30.337
1 600	—	—	34.273	30.656

7）铑、钌、铱、锇的热导率和线胀系数　由于钌和锇是密排六方结构，它们单晶体的热导率和线胀系数等物理性质具有各向异性，垂直于 c 轴方向的值和平行于 c 轴方向的值是不同的。表 12.6-5 列出了铑、钌、铱、锇和钯的热导率，铂的热导率已在表 12.4-12 中有更为详尽的数据，这里不再列举。表 12.6-6 列出了六种铂族金属在不同温度的线胀系数。表 12.6-7 列出了在 0～1 000℃温度范围内，实验测定的铂、钯、钌、铑的相对线胀数据，钌和锇暂无相对线胀的实验数据。

表 12.6-5 铑、钌、铱、锇的热导率

温度 T/K	热导率 λ/W·m⁻¹·K⁻¹								
	Ru			Os			Rh	Ir	Pd
	单晶体		多晶体	单晶体		多晶体			
	⊥c	//c		⊥c	//c				
100	140	180	150	—	—	—	185	—	76.0
150	123	150	132	—	—	96	160	—	75.5
200	116	138	125	—	—	93	156	151	75.0
250	112	135	121	—	—	91	154	149	75.0
273	110	134	119	—	—	88	153	148	75.1
300	108	133	117	—	—	87	152	147	75.2
400	105	129	115	—	—	86	145	141	75.5
600	95	120	105	—	—	85	135	136	79.0
800	87	112	96	—	—	—	126	130	83.0
1 000	81	106	89	75.5	110	—	121	125	87.0
1 200	77	101	83	75.0	110	—	118	121	88.2
1 400	74	97	80	74.5	109	—	115	117	86.9
1 600	73	93	77	74.5	108	—	109	110	86.0
1 800	71	89	74	75	106	—	106	106	—
2 000	67	83	70	76	105	—	104	103	—
2 200	—	—	—	78	104	—	—	—	
2 400	—	—	—	79	99	—	—	—	
2 600	—	—	—	78	96	—	—	—	
2 800	—	—	—	76.5	90	—	—	—	

表 12.6-6 铂族金属的线胀系数

温度 T/K	线胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$							
	Ru		Os		Rh	Ir	Pd	Pt
	⊥c	//c	⊥c	//c				
40	—	—	—	—	—	—	7.95	—
100	—	—	—	—	4.99	4.11	9.85	6.77
150	4.6	5.6	—	—	6.69	5.56	10.84	8.04
200	4.8	7.0	—	—	7.57	6.09	11.62	8.55
280	5.6	8.0	3.97	5.54	8.36	6.37	11.75	8.94
300	5.8	807	4.16	6.17	8.50	6.45	12.48	8.99
400	5.94	9.09	4.76	7.01	8.93	6.55	13.90	9.24
600	6.45	9.92	5.68	8.18	9.84	6.95	15.30	9.70
800	7.15	10.83	—	—	10.80	7.50	16.70	10.20
1 000	7.95	11.81	—	—	11.85	8.20	—	10.76
1 200	8.80	12.87	—	—	—	8.60	—	11.4
1 400	9.72	14.01	—	—	—	9.1	—	12.3
1 600	10.73	15.24	—	—	—	9.6	—	13.3
1 800	11.83	16.60	—	—	—	10.4	—	14.2
2 000	13.02	18.15	—	—	—	11.2	—	15.1
2 200	14.29	19.95	—	—	—	12.0	—	—
2 400	15.72	—	—	—	—	13.5	—	—

表 12.6-7 铂、钯、铑、铱的相对热膨胀数据

温度 T /℃	长度比 L_T/L_0			
	Pt	Pd	Rh	Ir
0	1.000 000	1.000 00	1.000 00	1.000 00
100	1.000 909	1.001 11	1.000 85	1.000 68
200	1.001 841	1.002 28	1.001 80	1.001 38
300	1.002 769	1.003 52	1.002 30	1.002 10
400	1.003 773	1.004 80	1.003 85	1.002 90
500	1.004 776	1.006 20	1.004 90	1.003 60
600	1.005 803	1.007 60	1.006 00	1.004 40
700	1.006 853	1.009 10	1.007 10	1.005 20

续表 12.6-7

温度 T /℃	长度比 L_T/L_0			
	Pt	Pd	Rh	Ir
800	1.007 931	1.010 60	1.008 25	1.006 10
900	1.009 030	1.012 10	1.009 50	1.007 00
1 000	1.010 176	1.013 60	1.010 80	1.007 80

1.1.3 铑、钌、铱、锇的力学性质

1）硬度　铑、钌、铱、锇在各种状态下的硬度见表 12.6-8。

表 12.6-8　铑、钌、铱、锇的硬度

材料状态	硬度 HV			
	Rh	Ru	Ir	Os
铸态	139	200 ~ 500	210 ~ 240	300 ~ 670
退火态	100 ~ 102	170(1 200℃)	70(1 200℃)	300(1 200℃)
电沉积层	750 ~ 900	900 ~ 1 300	—	330 ~ 760

其中钌的硬度随其六方晶格的取向不同而有较大变化，单晶钌的维氏硬度（HV），在 <0001> 晶面上为 200，在 <1010> 晶面上为 480，在 <1120> 晶面上为 230。

图 12.6-1 和图 12.6-2 分别显示了加工率对铑和铱硬度的影响。

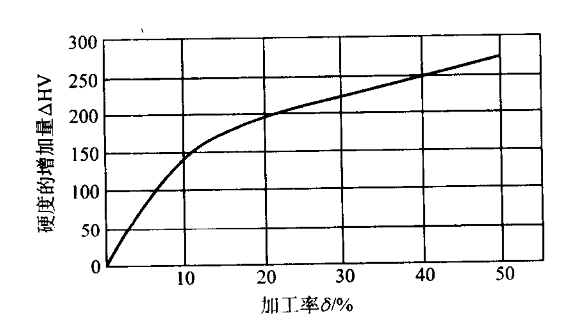


图 12.6-1　加工率对铑硬度的影响

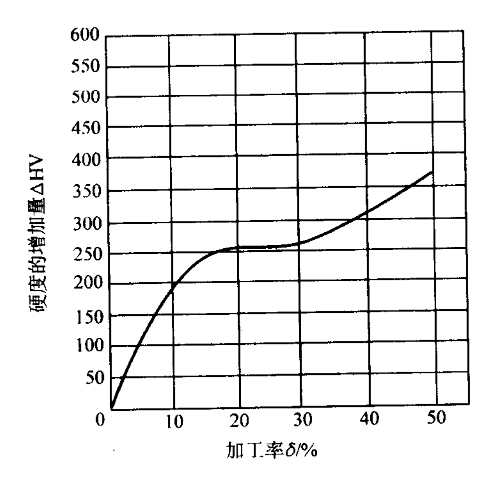


图 12.6-2　加工率对铱硬度的影响

图 12.6-3、图 12.6-4、图 12.6-5 分别显示了退火温度对不同加工率的铑、铱、钌硬度的影响。

2）抗拉强度及伸长率　实验测定，加工态铑的抗拉强度为 1 400 MPa 左右，伸长率约为 2%；退火态铑的抗拉强度约为 720 MPa，伸长率约为 46%。加工态铱的抗拉强度高达 2 300 MPa 左右。钌和锇同属密排六方晶格，硬度高，而且很脆，难于加工，目前暂无公认的实验数据。

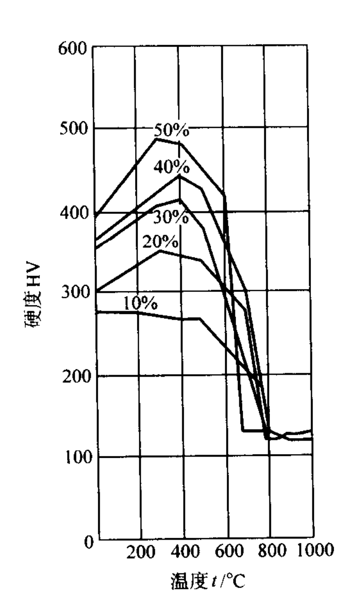


图 12.6-3　退火温度及加工率与铑硬度的关系

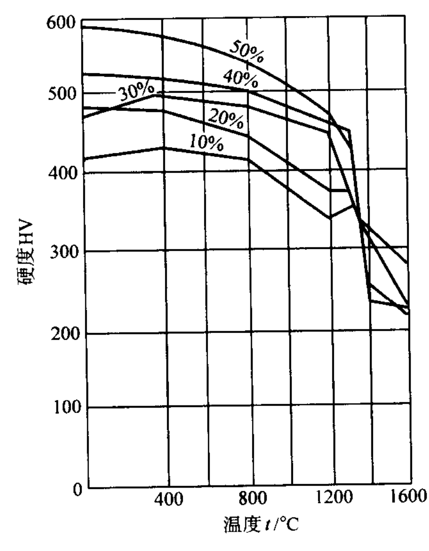


图 12.6-4　退火温度（时间为 1 h）和加工率与铱硬度的关系

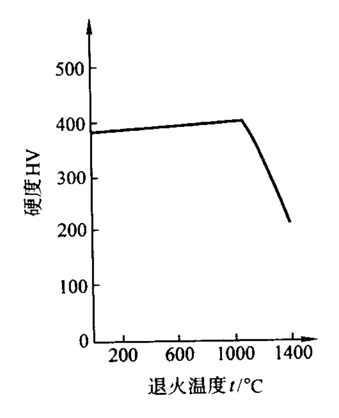


图 12.6-5　退火温度对钌硬度的影响（时间为 1 h）

3）弹性　表 12.6-9 列出了 20 世纪 60 年代发表的铑、钌、铱、锇的弹性数据。

表 12.6-9　铑、钌、铱、锇的弹性数据（室温）

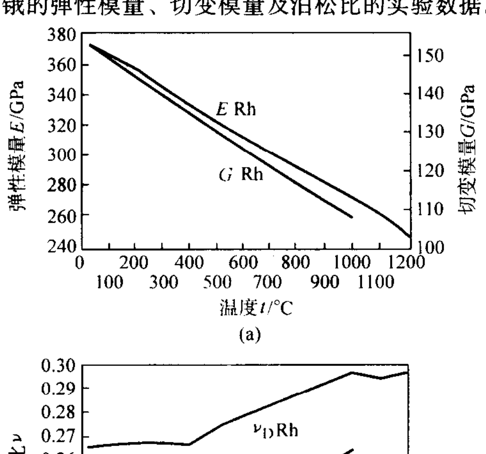
性能	Rh	Ru	Ir	Os
弹性模量 E/GPa	378.7	421.4	527.5	548.8
切变模量 G/GPa	149.9	168.6	209.7	215.6
泊松比 ν	0.26	0.25	0.26	0.25

表 12.6-10 列出了 2001 年报道的不同温度条件下铑和铱的弹性数据。表中 E 为弹性模量，G 为切变模量。泊松比 ν 以两种方式表示，ν_D 由材料的特征纵向倍率密集度（the dispersion of the characteristic frequencies）确定，$\nu_{E/G}$ 由关系式 $\nu_{E/G}=E/(2G)-1$ 确定；如果这两个值相同，那么该样品就是各相同性或准各相同性的。

表 12.6-10　铑和铱的弹性性质

Rh 的弹性数据					Ir 的弹性数据				
T /℃	E /GPa	ν_D	G /GPa	$\nu_{E/G}$	T /℃	E /GPa	ν_D	G /GPa	$\nu_{E/G}$
25	372.4	0.266	151.7	0.227	25	525.5	0.254	218.2	0.204
200	355.8	0.268	144.3	0.233	200	507.4	0.260	209.9	0.209
400	332.1	0.267	134.2	0.237	400	483.6	0.261	199.4	0.213
500	321.4	0.274	129.5	0.241	500	472.7	0.265	194.3	0.216
600	310.4	0.278	124.7	0.245	600	461.2	0.268	189.5	0.217
700	299.4	0.282	120.3	0.246	700	450.5	0.271	184.5	0.221
800	291.0	0.287	116.2	0.252	800	439.9	0.275	179.7	0.224
900	281.6	0.293	111.9	0.258	900	429.5	0.279	174.9	0.228
1 000	271.5	0.296	107.3	0.265	1 000	417.5	0.281	170.3	0.226
1 100	260.6	0.294	—	—	1 100	406.1	0.279	—	—
1 200	246.9	0.296	—	—	1 200	394.4	0.286	—	—
					1 300	384.2	0.309	—	—

铑和铱的弹性模量、切变模量、泊松比随温度的变化分别示于图 12.6-6 和图 12.6-7 中。近年未发表过经评估的关于钌和锇的弹性模量、切变模量及泊松比的实验数据。



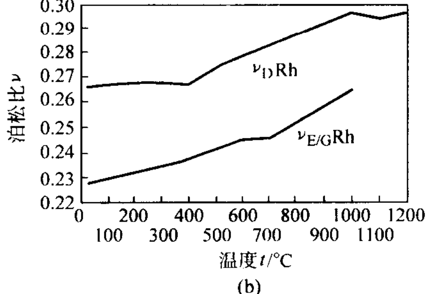
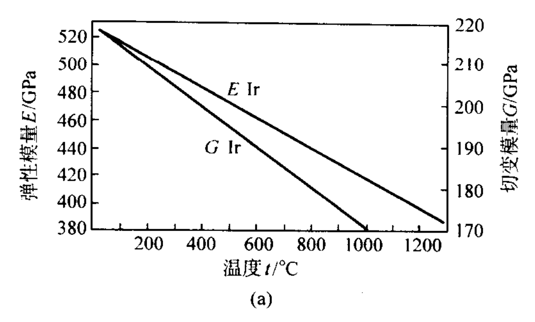


图 12.6-6　锻造铑的弹性模量、切变模量（a）和泊松比（b）与温度的关系



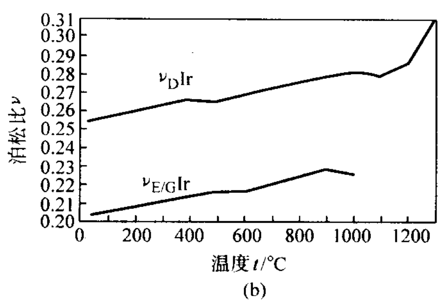


图 12.6-7　铸态铱的弹性模量、切变模量（a）和泊松比（b）与温度的关系

4）密度　铑、钌、铱、锇的计算密度值已在表 12.6-2 中列出，表 12.6-11 归纳列举了不同作者报道的实测密度值范围。

表 12.6-11　铑、钌、铱、锇的实测密度（18～20℃）

金属	Rh	Ru	Ir	Os
密度/g·cm^{-3}	12.410～12.420	12.260～12.410	22.410～22.500	22.410～22.500

5）加工和热处理

① 铑的加工和热处理　铑通常在抽真空后充氩气保护的条件下，用高频感应炉熔炼，重熔后底注于水冷铜模中。铑锭于 1 350℃进行热锻，终锻温度不低于 1 100℃。热煅后的铑棒可进行热轧，热轧温度不低于 900℃，道次加工率为 10%左右，热轧总加工率在 60%以上。热轧后可在 500～700℃的温度进行热拉；热拉至 ϕ0.3 mm 后可进行冷拉，道次加工率为 5%～10%，两次退火间的总加工率可达 70%，退火温度为 600℃左右。

② 钌的加工和热处理　钌的硬度很高又很脆，难于加工，目前尚无理想的加工工艺。钌可用电弧加热、电子束加热或高频感应加热法熔炼。钌锭可在 1 200～1 500℃的温度进行热锻，道次加工率不高于 15%。热锻后的钌棒可在 1 050～1 250℃进行热轧。若对钌棒进行冷轧，道次加工率不高于 2%，而且总加工率达 8%时即出现开裂。

③ 铱的加工和热处理　铱常在真空充氩条件下用高频感应炉熔炼，重熔后底注于水冷铜模中。铱锭可在 1 500℃的温度进行模锻，终锻温度应不低于 1 300℃，模间加工率为 25%，热锻总加工率在 75%以上。

④ 锇的加工和热处理　块状和颗粒状的锇常通过电弧熔炼获得。由于锇是密排六方结构，又有很高的熔点和硬度，甚至在 1 200℃的高温下维氏硬度 HV 仍高达 300 以上，而且很脆，因此其加工十分困难，目前尚无适当的加工工艺。

1.1.4　铑、钌、铱、锇的电学性质

1）电阻率和电阻温度系数　表 12.6-12 列出了在不同温度时铂族金属的电阻率。其中钌和锇单晶体的电阻性能具有各向异性，在表中作了分列。

表 12.6-12　铂族金属的电阻率

温度 T /K	电阻率 ρ/nΩ·m									
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru			Os		
					单晶体		多晶体	单晶体		多晶体
					⊥c	//c		⊥c	//c	
50	7.36	2.5	—	—	2.5	2.0	2.3	—	—	—
100	27.95	26.34	9.1	11.6	15.5	10.8	13.6	—	—	19.5
150	48.69	48.11	—	—	32.0	23.0	28.0	—	—	—
200	68.84	68.87	29.5	32.5	48.0	35.5	43.0	—	—	54.9
250	88.61	88.81	39.5	—	66.5	47.0	59.5	—	—	—
273	97.65	97.65	41.5	47.7	74.3	52.6	66.9	93.5	57.5	81.4
300	108.1	108.0	50.1	53.3	83.5	59.2	75.5	120	78.0	105.9
400	146.0	144.6	71.0	73.9	117.0	80.5	103	173	114	153
600	218.5	210.9	115.0	112	182.0	122.0	162	253	172	226
800	287.0	268.9	160	152	248	168	221	343	221	302
1 000	351.0	319.2	208	201	316	217	283	428	270	375
1 200	408.9	362.1	260	251	387	269	376	516	322	451
1 400	466.9	404	311	310	458	326	412	593	378	521
1 600	518.0	450	369	370	521	385	476	658	439	585
1 800	565.2	—	420	427	—	—	—	—	—	—
2 000	—	—	480	483	—	—	—	—	—	—
2 200	—	—	—	544	—	—	—	—	—	—
2 400	—	—	—	602	—	—	—	—	—	—

图 12.6-8、图 12.6-9 和图 12.6-10 分别显示了铑、铱、锇的电阻率随温度变化的关系。在 0～100℃温度范围内铑、钌、铱、锇的电阻温度系数如下所示：

元素	Rh	Ru	Ir	Os
电阻温度系数/K^{-1}	0.004 61	0.004 21	0.004 31	0.004 21

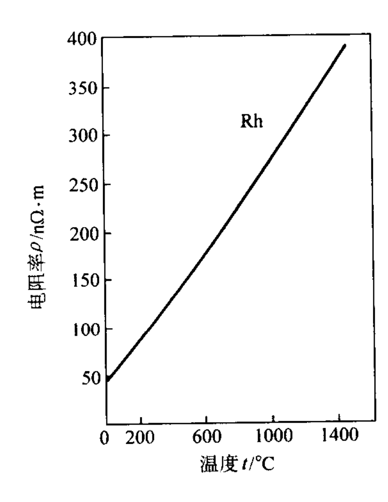


图 12.6-8　铑的电阻率与温度的关系

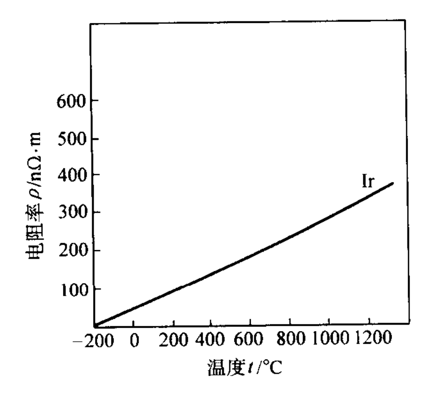


图 12.6-9　铱的电阻率与温度的关系

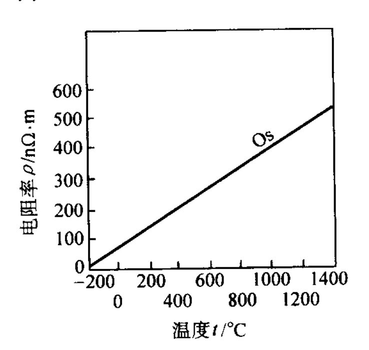


图 12.6-10　锇（多晶体）的电阻率与温度的关系

2）热电势　铂族金属在高温具有稳定的热电势，广泛用作热电偶和高灵敏仪表材料，在实际热电偶中，常以铂为一极，其他铂族金属及其合金为另一极。表 12.6-13 列出了在不同温度下钯、铑、铱、钌对铂的热电势。由表 12.6-13 可见，钯对铂的热电势在 0℃以下为正值，在 0℃以上为负

值；而其他铂族金属对铂的热电势在 0℃以下为负值，在 0℃以上为正值；并且在 0℃以上，随着温度的升高，它们对铂热电势的绝对值都增大。

表 12.6-13　钯、铑、铱、钌对铂的热电势

温度 /℃	对铂热电势 E/mV			
	Pd	Rh	Ir	Ru
-200	0.81	-0.20	-0.25	—
-100	0.48	-0.34	-0.35	—
0	0	0	0	0
100	-0.57	0.70	0.65	—
200	-1.23	1.61	1.49	—
300	-1.99	2.68	2.47	—
400	-2.82	3.91	3.55	3.867
500	-3.84	5.28	4.78	—
600	-5.03	6.77	6.10	6.737
700	-6.41	8.40	7.56	—
800	-7.98	10.16	9.12	10.097
900	-9.72	12.04	10.80	—
1 000	-11.63	14.05	12.59	13.951
1 100	-13.70	16.18	14.48	—
1 200	-15.89	18.42	16.47	18.317
1 300	-18.12	20.70	18.47	—
1 400	-20.41	23.00	20.48	22.991
1 500	-20.74	25.35	22.50	—
1 600	—	—	—	27.978

1.1.5　铑、钌、铱、锇的光学性质

铂族金属对可见光的反射率都比较高，随着铂族金属材料温度的升高，它们对光的反射率下降。对于纯度在 99.9% 以上的铂族金属，室温下通常呈以下颜色：

Pt—银白色；Pd—钢白色；Rh—银白色；Ir—白色；Ru—蓝白色；Os—蓝白色。

图 12.6-11 显示了 Pt、Pd、Rh、Ir 对单色光的反射率随入射光波长的变化。在铂族金属中，Rh 对可见光的反射率最高，其次是 Ir。表 12.6-14 较详细地列出了 Rh 和 Ir 对不同波长光的反射率数据，表 12.6-15 归纳了铑、钌、铱、锇的部分光学性质，由于引自不同的文献，两表中的个别数据略有出入。

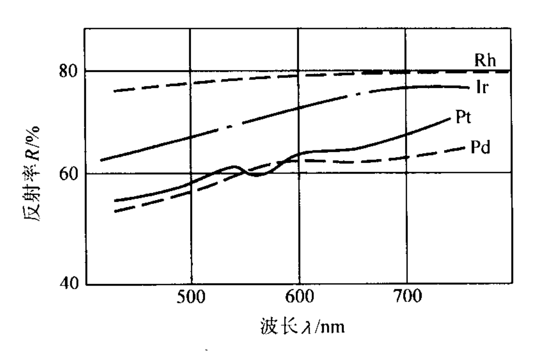


图 12.6-11　部分铂族金属的反射率与入射光波长的关系

表 12.6-14　铑和铱的反射率

Rh						Ir	
光波长 /nm	反射率 /%	光波长 /nm	反射率 /%	光波长 /nm	反射率 /%	光波长 /nm	反射率 /%
300	72	800	84	1600	90.5	450	64
400	73	900	85	1 800	92	550	70
500	78	1 000	86	2 000	93	650	75
600	80	1 200	88	2 500	94	750	78
700	82	1 400	89	3 000	95		

由于铑对可见光的反射率很高，而且随入射光波长的改变，反射率变化很小，稳定性高，因此通常用电镀铑层作工业用镜面及探射灯反射镜面。

表 12.6-15　铑、钌、铱、锇的部分光学性质

Rh	光波长/nm	265	400	600	800	1 000	2 000	5 000	10 000	14 000
	折射率 n	0.60	1.15	1.72	2.04	2.51	3.50	6.02	12.8	17.8
	衰减系数 κ	2.22	3.55	4.56	5.91	6.80	11.9	24.0	42.8	56.4
	反射率/%	67.9	73.3	75.6	81.5	82.9	91.3	96.2	97.5	98.0
Ru	光波长/nm	265	404	600	800	1 000	2 000	5 000	10 000	14 000
	折射率 n	0.95	1.84	3.25	4.41	4.30	2.00	8.60	17.6	22.7
	衰减系数 κ	3.06	4.27	5.14	4.41	3.90	9.81	23.3	38.0	50.0
	反射率/%	71.1	72.0	70.8	63.8	60.3	92.4	94.6	96.1	97.0
Ir	光波长/nm	302	404	600	800	1 000	2 000	5 000	10 000	15 000
	折射率 n	1.42	1.60	2.42	2.90	3.18	3.84	7.77	12.3	18.6
	衰减系数 κ	2.81	3.48	4.60	5.40	6.28	11.2	25.2	42.0	59.0
	反射率/%	58.7	66.1	70.5	73.9	77.6	89.7	95.6	97.5	98.1
Os	光波长/nm	248	302	400	600	800	1 000	—	—	—
	折射率 n	1.70	2.96	3.54	5.59	3.31	1.89	—	—	—
	衰减系数 κ	3.63	3.87	4.42	2.10	1.76	3.32	—	—	—
	反射率/%	66.8	61.4	64.7	53.2	38.9	61.0	—	—	—

1.1.6 铑、钌、铱、锇的磁学性质

铑、钌、铱、锇在不同温度范围的磁化率见本篇第4章的表12.4-18。

1.2 铑、钌、铱、锇的化学性质

铑、钌、铱、锇的基础化合物、配位化合物和催化活性将在本篇第14章中详细阐述，本节主要介绍它们的抗腐蚀和氧化等方面的性质。

1.2.1 铑、钌、铱、锇的抗腐蚀性能

铱的化学稳定性很好，它在耐王水腐蚀和耐 Cl_2、Br_2 等气体腐蚀方面的性能甚至比铂还优良。铑的抗腐蚀性能也很好，它不受绝大多数普通酸和其他化学试剂的侵蚀。钌能抗普通酸的腐蚀，但能被王水、碱性次氯酸盐溶液、浓氢氧化钠溶液等所溶解，也能被熔融态的氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠等所浸蚀。锇能被次氯酸盐的溶液所溶解，能被沸腾的三氯化铁溶液腐蚀，也能被熔融态的氢氧化钠、氢氧化钾和硝酸钠、硫酸氢钾等所浸蚀。铑、钌、铱、锇耐各种酸、碱的腐蚀性能见本篇第章的表12.4-19。

1.2.2 铑、钌、铱、锇的氧化性质

按照元素氧化电位的排列顺序，铂族金属的氧化电位比其他绝大多数金属更负一些。铂族金属与氧的亲和力很小，而且彼此差异较大，对氧亲和力的顺序是：铂 < 钯 < 铑 < 铱 < 钌 < 锇。锇粉在常温下即能与空气中的氧结合生成四氧化锇，在500℃时就会燃烧。清洁的钌表面在空气中就能生成一薄层氧化膜。铱、铑、钯在加热至一定温度时能与氧结合生成氧化物；其中，铑的氧化情况较为复杂，在相同的温度范围内有多种氧化物存在，Rh_2O_3 又存在两种晶型，因此，难于得到单一纯净的含氧较高的铑氧化物。铂与氧的亲和力最小，但它的细粉也能与氧结合。关于铂和钯的氧化性质已分别在第4章和第5章做了介绍，表12.6-16列出了铑、铱、钌、锇的主要氧化物和水合氧化物及其部分性质。

表12.6-16 铑、铱、钌、锇的主要氧化物和水合氧化物

元素	氧化物	颜色	基本性质
Rh	RhO	灰	在1 121℃发生分解，生成 Rh_2O
	Rh_2O_3（表面）		在空气中加热铑粉至580℃后可得到β-Rh_2O_3 和α-Rh_2O_3 的混合物，加热至750～1 000℃保温数十小时可得到纯净的β-Rh_2O_3。α-Rh_2O_3 是亚稳态氧化物，很难得到纯态。Rh_2O_3 在1 113℃发生分解，生成 RhO
	Rh_2O（表面）		在1 127℃发生分解
	Rh_2O_5	黑	在1 060℃发生分解。不溶于水
	RhO_3（气态）		只以气态存在
Ir	Ir_2O_3	深蓝	在400℃以上分解为 Ir 和 IrO_2；高于1 100℃后，分解为 Ir 和 O_2 能溶于 H_2SO_4、HCl、HF，微溶于碱
	IrO_2	蓝黑	铱在空气中加热至600℃可形成 IrO_2，IrO_2 在1 100℃发生分解 不溶于水、酸、碱
	$IrO_2 \cdot nH_2O$	黑蓝	在 N_2 中，350℃时发生完全分解 不溶于水、碱；能溶于 HCl、HBr
	IrO_3（气态）		在约1 200℃以上，以蒸气状态存在
Ru	RuO_2（晶态）	紫蓝	Ru粉在空气中室温下即缓慢氧化，温度升高，氧化速率急剧加快，加热至800～900℃可直接制得 RuO_2。RuO在930℃以上发生分解。RuO不溶于水、酸、碱，能溶于熔融碱
	$RuO_2 \cdot nHO$	深棕	
	RuO_3（气态）		1 200℃以上，以蒸气状态存在
	RuO_4	金黄	可用通氯于钌酸盐溶液，并蒸馏制取。RuO_4 的熔点为25.4℃，沸点为40℃ RuO_4 在100 ml水中的最大溶解量为2.03 g（20℃）；能溶于四氯化碳
Os	OsO_2	灰黑	在650℃发生分解 不溶于水，能溶于 HCl
	$OsO_2 \cdot 2H_2O$	黑	在氮气或二氧化碳气体中，100℃脱去 H_2O
	OsO_4	浅黄	Os粉在空气中常温下即发生氧化，生成高蒸气压的稳定的 OsO_4。OsO_4 的熔点为40.6℃，沸点为131.2℃ OsO_4 在100 ml水中的最大溶解量为7.24 g（20℃）；能溶解于酸、碱、乙醇和四氯化碳；对人体有强烈的毒性和刺激性

铂族金属的大多数氧化物在分别加热至较高温度时都会发生分解挥发，导致质量的损失。由于铂与氧的亲和力最小，在氧气中加热至520℃，保温一周才会产生氧化膜；而铑的氧化膜十分致密，能阻止氧化继续进行；因而，铑、铂在高温时氧化分解失重最少，钯次之，铱稍多。锇、钌，特别是锇由于生成挥发性氧化物（OsO_4），在高温时失重较大。铂和钯的高温氧化失重情况分别显示在第4章的图12.4-7和第5章的图12.5-7中。本章的图12.6-12分别列出了铑、铱、

钌、锇在空气中的高温氧化失重与时间和温度的关系。

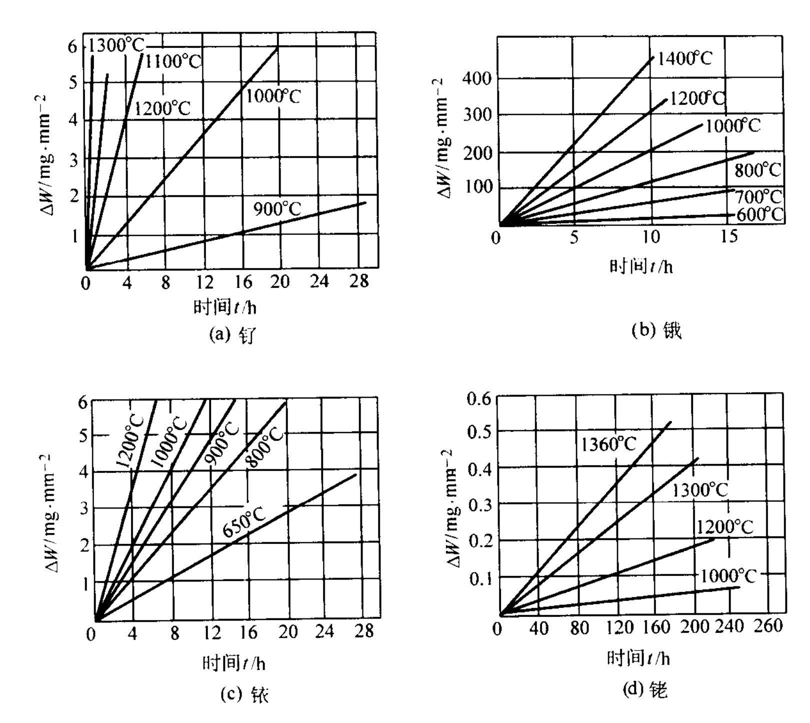


图 12.6-12 钌、铱、锇、铑在空气中的高温氧化失重与时间和温度的关系

1.2.3 铑、钌、铱、锇的其他化学性质

铑、钌、铱、锇可能出现的原子价态见本篇第4章的表12.4-21。

铑、钌、铱、锇的标准电极电势见本篇第4章的表12.4-22。

铑、钌、铱、锇的吸氢特性见本篇第4章的表12.4-23。

2 铑、钌、铱、锇的主要合金

2.1 钌-铱合金

钌-铱二元合金系是简单的包晶体系，其包晶反应温度约为2 350℃。在2 000℃时，钌基固溶相和铱基固溶相共存的二相区域大约在46%Ru（摩尔分数）和52%Ru（摩尔分数）之间。图12.6-13a给出了钌-铱二元合金系的相图。

2.1.1 钌-铱合金的基本应用

1）钌-铱合金的熔点很高，它们与铑-铱合金配对又有较高的热电势，因此常用于制作高温热电偶。这类热电偶有很好的耐热性和高温稳定性，其中，常用的配对热电偶有（Ir-10Ru：Ir-50Rh）、（Ir-10Ru：Ir-10Rh）等。

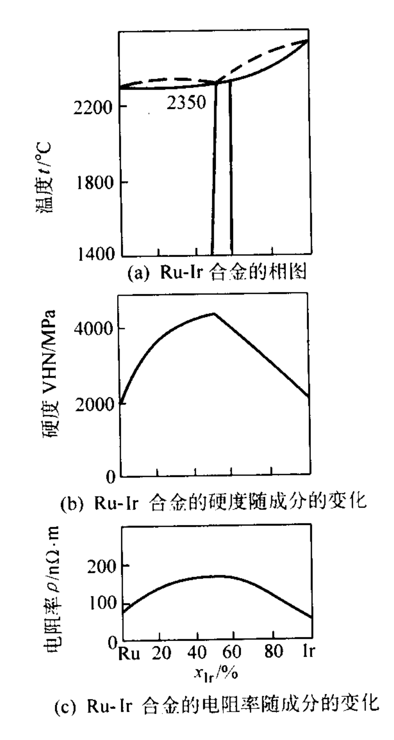
2）Ir-20Ru等少数合金也可用于制作电接触材料。

2.1.2 钌-铱合金的基本性质

图12.6-13b给出了钌-铱合金的硬度（HV）随合金成分的变化。该类合金的硬度一般都很高，在含铱量为40%～55%（摩尔分数）的成分范围，合金的维氏硬度（HV）超过4 000 MPa。图12.6-13c给出了钌-铱合金的电阻率随合金成分的变化，在含铱量为20%～70%的成分范围内合金的电阻率较高。

2.1.3 钌-铱合金的加工

钌-铱合金硬度很高又较脆，加工十分困难。对于含铱较高的合金可在1600℃以上进行热加工，道次加工率在5%左右。对于大多数铱-钌合金可通过制备为单晶或定向结晶的铸锭来提高其加工性能。



(a) Ru-Ir 合金的相图

(b) Ru-Ir 合金的硬度随成分的变化

(c) Ru-Ir 合金的电阻率随成分的变化

图 12.6-13

2.2 铑-铱合金

铑和铱的晶体结构相同，点阵参数相近，它们在液态和固态都能互相溶解，铑-铱二元合金系是典型的连续互溶体系。图12.6-14（a）给出了它的相图。

2.2.1 铑-铱合金的基本应用

1）铑-铱合金有很高的熔点，主要用于制作工作温度达2 000℃以上的高温抗氧化热电偶，目前已使用的热电偶有

（Ir-60Rh：Ir）、（Ir-50Rh：Ir）和（Ir-40Rh：Ir）等。这类电偶适宜在惰性或弱氧化性气氛下使用，具有较高的稳定性。

2）铱-铑合金与钌-铱合金配对制作的电偶具有较高的热电势。其中，（Ir-50Rh：Ir-10Ru）电偶在2 000℃的热电势高达17.18 mV，是目前所有铱合金热电偶中最高的。

3）部分铱-铑合金也可用于制作在高温下使用的电接触材料。

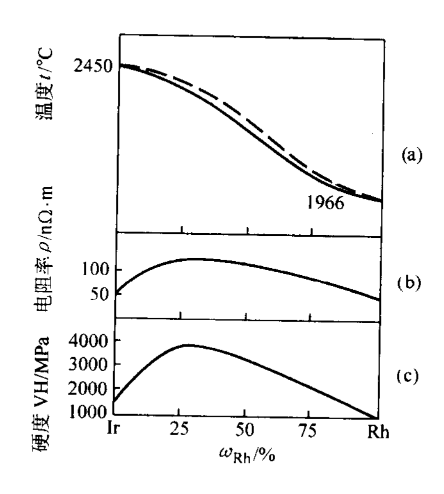


图12.6-14
（a）Ir-Rh合金相图
（b）Ir-Rh合金的电阻率随成分的变化
（c）Ir-Rh合金的硬度随成分的变化

2.2.2　铱-铑合金的基本性质

图12.6-14b列出了铱-铑合金的电阻率随合金成分的变化，含铱量在30%（质量分数）左右的合金具有较高的电阻率。图12.6-14c列出了铱-铑合金的硬度随合金成分的变化，含铱量为30%（质量分数）左右的合金硬度也较高。图12.6-15反映了铑和铱-铑合金在1 200℃因氧化造成的重量变化，由图可见随着铱含量的增加，合金的抗氧化能力增强。表12.6-17列出了两种常用铱-铑合金的硬度数据。

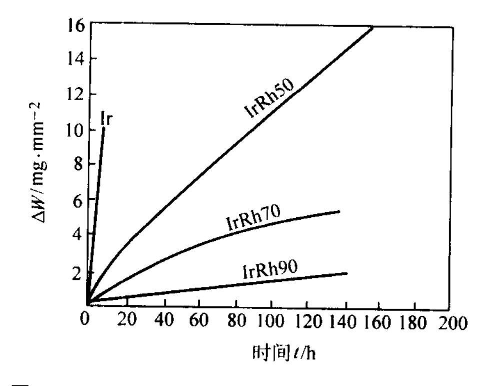


图12.6-15　Ir及Ir-50Rh、Ir-70Rh、Ir-90Rh合金在1 200℃的重量变化与时间的关系
（空气流速为2 565 cm/min）

表12.6-17　铱-铑合金的硬度

合金	铸态硬度HV /MPa	加工态硬度HV/MPa		
		加工率14.5%	加工率18%	加工率75%
Ir-40Rh	1 735	3 910	5 684	—
Ir-70Rh	1 421	—	—	3 361

2.2.3　铱-铑合金的加工

铱-铑合金的加工较为困难。例如：Ir-40Rh和Ir-70Rh合金铸锭须在1 550℃左右热轧开坯，道次加工率不超过5%～10%。经退火-淬火后可进行适量的冷加工，道次加工率仅为5%左右，中间退火温度大于1 300℃。

2.3　钛-铝-钌合金

随着现代航空、航天技术的发展，飞机和火箭的喷气发动机及其他一些部件需要采用熔点高、质轻、高温强度优良的材料制造，20世纪80年代以来，发展了一类新的钛-铝-钌合金。表12.6-18列出了已发表的部分钛-铝-钌合金的性能数据。合金实验样品均在1 100℃进行过热锻，变形率约为50%，然后在770℃进行过时效热处理。

表12.6-18　钛-铝-钌合金的部分力学性能

合金	实验温度/℃	抗压强度/MPa	压缩应变/%	抗拉强度/MPa	拉伸应变/%
Ti-17Al-1Ru	20	1 782	4.6	—	—
Ti-18Al-2Ru	20	1 716	1.7	—	—
Ti-18Al-5Ru	20	1 825	0.6	—	—
Ti-24Al-1Ru	20 650 800	2 037 — —	11.5 — —	772 595 651	0 0 <1
Ti-23Al-5Ru	20	1 625	0	—	—
Ti-37Al-1Ru	20 650 800	2 249 — —	14.2 — —	807 748 491	0 5.7 1.5
Ti-37Al-5Ru	20	—	0	—	—

2.4　高温结构材料用金属间化合物

为了满足现代喷气发动机对高温结构材料的需求，近年对具有韧性的高熔点金属间化合物开展了大量的研究，其中涉及许多含贵金属的金属间化合物，表12.6-19列出了已发表的几种含Ru或Ir的韧性金属间化合物的部分性能。目前对多种贵金属间化合物的研究和开发应用还在进行中。

表12.6-19　韧性二元金属间化合物的部分性能

化合物	结构类型	密度/g·cm⁻³	弹性模量/GPa	熔点/℃	显微硬度/GPa	
					23℃	1 000℃
AlRu	B2	7.95	267	2 060	3.1	2.0
IrNb	$L1_0$	15.20	268	1 900	6.9	4.0
RuSc	B2	7.40	155	2 200	2.9	1.5
RuTa	$L1_0$	14.83	250	2 080	9.1	2.2

编写：张康侯（昆明贵金属研究所）

第 7 章　贵金属电触点材料

1　电触点材料的基本情况

电触点材料系指在接触器、开关、电位器、继电器、连接器、马达等电器设备和仪器仪表等电转换装置中起接通、断开电路或传导电流等作用的电器元件材料，是电转换装置的核心部件。贵金属具有良好的导电、耐腐蚀、耐热以及抗电弧烧损性能，使贵金属及其合金以及含贵金属的复合材料大量用于制作电触点，统称为贵金属电触点材料。贵金属电触点材料可以按多种方式分类：按材料的结构形态，可分为变形合金电触点材料及复合电触点材料；按合金系列，可分为 Ag 基、Au 基、Pt 基、Pd 基合金电触点材料；按接触元件的功用和工作方式，可分为断开触点和滑动触点材料。

1.1　对电触点材料性能的要求

由于功能各异，对各类触点材料的性能要求有所不同，但共同的基本要求如下。

1.1.1　低而稳定的接触电阻

当电器设备或仪器仪表中的一对触点接通时允许一恒定电流通过，在触点的接触表面和附近将产生电压降，这种导致电压降产生的电阻称为接触电阻。也可以认为接触电阻是两个接触元件在接触部位产生的电阻。接触电阻是触点材料最基本的性能参数，也是接触元件最主要的电接触现象，它与材料的物理性能、接触压力、负荷大小和触点的几何形状等因素有关。电触点在工作中必须保持低而稳定的接触电阻。

电触点的接触电阻由膜电阻（R_f）和束流电阻（R_c）组成，是 R_f 和 R_c 之合。电触点表面由一定厚度膜层引起的电阻称为膜电阻或跃迁电阻。当施加在触点上的接触压力足够大时，电触点表面的膜层被机械破损，暴露出金属表面，触点间直接接触，R_f 很小。由于触点工作表面不平整，两触点通过各自表面突起的小圆锥体顶部互相接触，实际接触面积远远小于触点的表面积，电流线在经过小圆锥体时收缩而集中流过，使电流密度增大，电阻也增大，称为收缩电阻或束流电阻。在实际工作中，当接触压力很小时膜电阻很大，接触电阻主要取决于膜电阻；而当接触压力很大时，束流电阻起主要作用。束流电阻和膜电阻可按式（12.7-1）和式（12.7-2）计算

$$R_c = \rho_m / 2r_a \qquad (12.7\text{-}1)$$

$$R_f = \rho_f / n r_a^2 \qquad (12.7\text{-}2)$$

式中，ρ_m 和 ρ_f 分别为金属和表面膜的比电阻；r_a 为接触表面的半径；n 为接触面数。影响束流电阻的主要因素如式（12.7-3）所示

$$R_c = \varepsilon / Fn \qquad (12.7\text{-}3)$$

式中，$\varepsilon = \rho\sqrt{\sigma}\ \sqrt{\pi/4}$，$\rho$ 为触点材料的电阻系数；σ 为触点材料的容许应力；n 为表示接触点数目的指标。

1.1.2　良好的物理性能

电导率高，使电流通过时产生的热量最小；导热性好，使由电阻和电弧产生的热量得以迅速扩散，温度降低，触点材料不与周围环境发生反应；熔点和沸点高，比热容、熔融潜热和蒸发潜热大，使触点具有高耐电侵蚀性能；蒸气压低，以减小电弧侵蚀和金属迁移。

1.1.3　稳定的化学性能

化学性能稳定，抗氧化耐腐蚀，在大气环境和高温下贵金属电接触材料不易与环境中的 O_2、N_2、S、C 等发生化学反应，不易于在触点表面生成氧化物、硫化物等绝缘膜层。

1.1.4　优良的综合力学性能

强度硬度高，以保证良好的耐磨性；延展性好，易于加工；焊接性能良好，以利于装配。

自然界没有一种纯金属能够满足所有上述性能要求，因此，需要多种金属的组合来达到各种触点可靠工作的目的。选择触点材料时，必须考虑负载条件、使用要求，以及元件使用期间的环境条件，如电路的电特性和电流、接触压力的性质及接触方式、环境气氛及温度等。

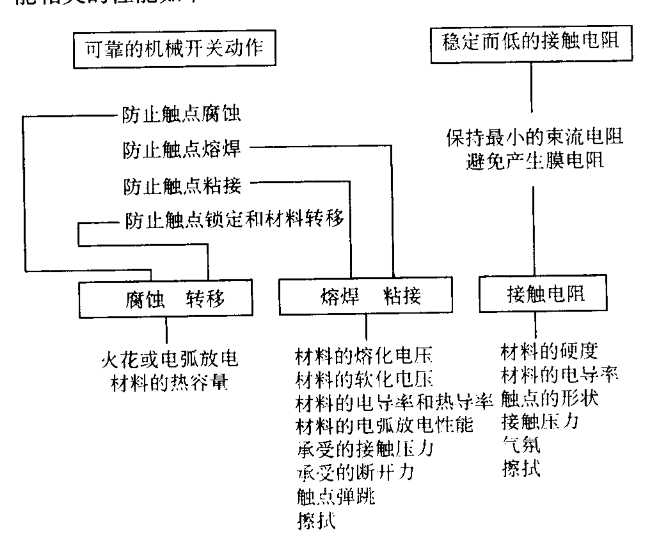
1.2　断开触点和滑动触点材料

1.2.1　断开触点材料

（1）断开触点的功能

断开触点又称为开闭触点，其作用是用来间歇地接通、传导和切断电流。在开关、继电器、电压调整器、启动器、接触器、电路断开器等电机械元件中的触点均为断开触点。这类触点的工作特点取决于触点工作回路的特性，在断开和接通电路时触点之间可能发生火花放电或电弧放电。

断开触点有两方面基本功能，一是保持稳定的接触电阻，二是保持可靠的机械开关动作，断开触点材料与这些功能相关的性能如下



（2）断开触点的失效

1）化学腐蚀　电触点的化学腐蚀指电触点材料与环境气氛和水分相互作用而氧化，或在高温下发生其他反应而引起的腐蚀。电触点在存放或工作时暴露于周围环境之中，大气中存在的 SO_2、H_2S、HCl、NO_2、HF 等气体使触点表面产生一层不导电或半导电的氧化膜、硫化膜或其他污染膜。当触点表面的膜层较厚时，触点的接触电阻升高甚至绝缘，使触点的导电性暂时或完全破坏。触点间起弧产生的热量可以加速材料的氧化和腐蚀，导致接触电阻增大，甚致绝缘，触点失效；当膜层较薄时，由于隧道效应，表现出具有隧道电阻的导电率。

2）物理损坏　物理损坏，即通常所说的侵蚀，由触点工作表面上所发生的一些物理现象，如材料的熔化、汽化、雾化等引起。

① 起弧、电侵蚀和金属转移 当一对触点通断的电流和电压超过电触点材料的最小电弧电流和最小电弧电压时，断开触点在打开过程中往往产生电弧，电弧一直保持到这对触点间形成空隙而分开为止。在火花放电或电弧放电的作用下，金属材料由一个触点向另一触点转移或喷溅汽化的现象称为电侵蚀。触点的侵蚀与触点间的放电形式有关，主要决定于触点工作的电路特性（电流、电压、电感、电容、电阻等电参数）及触点材料本身的物理性能（熔点、沸点、导热性、生弧极限、逆出功等）。常用电触点材料的最小电弧电流和最小电弧电压列于表 12.7-1。

表 12.7-1 触点材料的最小电弧电流和最小电弧电压

金属	最小电弧电流/A	最小电弧电压/V
Cu	0.43～1.15	12.5～13.0
Ag	0.40～0.90	12.0～12.5
Au	0.32～0.42	11.5～15.0
Pt	0.67～1.10	15.0～17.5
W	1.00～1.27	10.0～15.2
Pt-10Ir	1.0	2.0
Pt-20Ir	0.8	19
Pt-25Ir	0.74	20

在一对触点中，当金属转移发生时，一个触点表面形成突起，而另一触点的相应位置形成弧坑，触点形状发生极大改变。对于直流电路，根据电弧存在时触点间的距离可以区分金属材料的转移过程：当触点间的距离 $>10^{-6}\sim10^{-5}$ mm 时，由于金属蒸气和空气进入间隙，触点间形成云雾，阴极材料气化，发生金属由阴极到阳极的转移；当电弧极短时，电弧转移给予阳极的能量比阴极大，阳极发生气化，导致金属由阳极向阴极转移。

② 电磨损 在电弧的高温作用下，触点材料从固态经由液态转变为气态，使金属微粒从触点金属中飞散或蒸发的现象。

③ 熔焊和粘接 电触点在工作时，触点的实际接触面积 A_b 与所加负荷 P、电触点材料的硬度 H，以及由触点表面条件决定的系数 K 有关，如式（12.7-4）所示。由于触点工作表面不平整，A_b 总是小于触点工作表面的面积 A_a。

$$A_b = P/KH \qquad (12.7\text{-}4)$$

通常，$A_b < 1\% A_a$，而实际载流面积又比 A_b 小得多。因此，在通断电流时触点表面形成高电流密度区，引起触点发热、熔化，甚至两个触点焊合，或形成可传导电流的电桥，使触点丧失通断能力。对 Pt、Ir 触点，液桥的伏安特性如式（12.7-5）所示：

$$E = KL/I \qquad (12.7\text{-}5)$$

式中，K 为常数；L 为液桥的长度。

触点的熔焊和粘接有以下四种情况：

a）当电流通过时，由于接触电阻产生的焦耳热使触点元件的金属熔化，或处于半熔融状态。此时，若无足够的断开力，触点无法断开，或断开力必须上升，超过额定值，引起触点失效。

b）由断开触点在工作过程中放电产生的热量使触点金属熔化而焊接在一起。

c）在电触点工作过程中，若金属转移现象明显，触点表面产生突起和凹陷，导致触点间机械联锁，不能断开。

d）电流在触点间流过时，由于接触电阻产生焦耳热，当产生的热量使触点金属达到软化温度时，分子间的键合力或触点表面的相互扩散引起触点粘接。

日本电子和通讯工程师研究院（The Institute of Electronics and Communication Engineers of Japan）将 a）、b）两种情况定义为熔焊，c）、d）两种情况定义为粘接。

1.2.2 滑动触点材料

1）滑动触点的功能 滑动触点——指接触部分彼此相互滑动而不断开的触点，如电机的电刷和换向器，以及和滑环匹配的触点等。滑动触点在工作中既是电触点又存在机械滑动，考虑的主要方面是材料的磨损和接触电阻，与之相关的参数除材料性能以外，还包括材料的组合、触点的滑动速度触压力环境气氛，以及电路特性等。

铜是常用的滑动触点材料，但由于铜触点在工作中产生噪声，因此在低电压和小电流负荷、要求低而稳定的接触电阻且较小磨损的情况下，采用贵金属及其合金作滑动触点材料。贵金属滑动触点材料可分为无弹性和有弹性两类，前者如 Au、Ag、Au-Ag、Au-Pd、Ag-Pd、Ag-C、Ag-Cu、Ag-Cu-Cd、Ag-Cu-Ni、Ag-Cd、Ag-In、Ag-Pd-Cu-Ni、Pt-Ir 等合金；后者包括加工硬化和析出硬化合金材料，如 Pd-Ag-Au-Pt-Cu（Zn）、Au-Ag-Pt-Cu（Ni）、Pd-Ag-Cu-Pt、Pd-Ag-Au-Pt、Au-Ag-Cu、Ag-Pd-Cu、Pd-Ru 等合金，以及以贱金属为底衬、贵金属为工作层的复合材料（包复材料）。

2）滑动触点的失效 滑动触点的失效主要是磨损，包括两种形式：粘接磨损和碾磨磨损。前者由触点材料在工作中的重复熔化、固化，以及焦耳热和触点间的摩擦热使材料断裂引起，伴随着材料转移；后者是机械磨损，主要产生于两种匹配材料的硬度存在较大差异的情况下，电刷摩擦引起的磨损，或在一种材料中含有硬质磨料颗粒的情况下产生的摩擦磨损。对于滑动触点，摩擦磨损的程度取决于压在触点上的负载 P、触点材料的硬度 H，以及行程 S 等因素，如式（12.7-6）所示：

$$A = \beta P/HS \qquad (12.7\text{-}6)$$

式中，β 为与触点材料、接触面的状况和有无润滑剂等因素有关的系数。通常，机械磨损远大于粘接磨损，为了避免材料磨损，不仅要考虑材料的组合和匹配材料硬度的相容性，而且要考虑电器元件的设计参数，如触点的厚度和形状、接触压力、灭弧装置，以及减震器等。滑动触点材料还会受电弧火花烧损，在接触压力小的电刷上易于发生。

2 贵金属变形合金电触点材料

2.1 银基电触点材料

2.1.1 纯银

在所有金属中银的电导率和热导率最高，具有最高传导电流的能力。银的高电导率（104% IACS，99.9%）和热导率（418.68 W/（m.K），0～500℃），以及低的表面接触电阻使银及其合金成为最重要、最经济和最基本的贵金属电触点材料，广泛用于中等负荷和重负荷电器中。银的电阻率受温度影响，随温度升高而增大。银具有良好的抗氧化能力，在室温条件下，银在空气中不氧化，无论触点是打开或是闭合电路，触点表面都不会形成银氧化物膜，但在臭氧中放置会产生银的氧化物膜；银加热易氧化，生成 Ag_2O，但银的氧化物加热到 175℃开始缓慢分解，到 350℃迅速分解。银不抗硫化，在潮湿空气中，银易被硫蒸汽或硫化氢腐蚀，表面生成硫化银（Ag_2S）膜而变黑，或生成银的硫化物晶须，使银的接触电阻迅速增大（Ag_2S 的室温电阻率为 $10^9\sim10^{14}\,\mu\Omega\cdot$cm）；$Ag_2S$ 膜性脆，在大气中加热到约 360℃或真空中加热到 825℃开始缓慢分解为 Ag 和 S；继续升高温度，Ag_2S 迅速分解。当接触压力高、通断电流大时，Ag_2S 膜的生成对银的电接触性能影响不大，然而在轻负荷条件下，Ag_2S 膜严

重影响银的电接触性能。采用合金化的方法在纯银中添加金、钯等不易生成硫化物的元素，或者在银接点表面涂复金及其合金涂层是防止 Ag_2S 膜生成的有效途径。在组装构件时，当银接触到某些材料，如酚纤维并处于电势下，银将以离子形式迁移，穿越绝缘材料，形成丝线状连接，降低绝缘电阻，可使绝缘失效。纯银的硬度和强度低，熔点低，耐磨性差。冷变形可提高银的硬度和强度，但对电导率有一定影响（表 12.7-2)。退火热处理可降低银的硬度。加工硬化的纯银有自然软化（自然时效）的趋势，在纯度为 99.99%的银中添加微量元素如 0.03%Ni，可防止银的自然软化，而不影响其导电性能和力学性能（图 12.7-1)。

表 12.7-2 加工率对银电导率的影响

加工率/%	电导率/%IACS
退火态	102.8
10.2	102.2
20.0	101.0
37.0	99.7
48.6	99.5
60.0	99.4
68.5	98.4
74.0	98.1

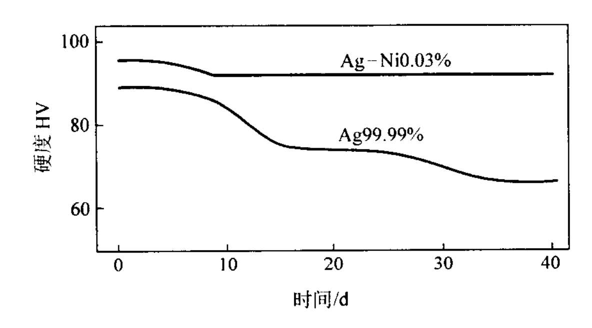


图 12.7-1 银的自然时效

银用作断开触点时，可传送600 A以下的电流并有相当长的使用寿命。在直流电的作用下，由于银的硬度低和易挥发，触点表面往往因金属由正触点向负触点转移（在起弧情况下转移方向相反）而形成尖刺、粘接而使触点失效。在负荷大的情况下，银触点间易产生电弧使其熔接，或由于起弧造成在空气中辉光放电时银与空气发生化学反应生成 $AgNO_3$，使银迅速侵蚀。添加Cu、Pd、Ni等元素合金化可以提高银的力学性能、耐腐蚀性能、抗硫化性能，以及抗电弧烧损性能，但增加其电阻，降低其传导性。合金元素对银硬度的影响示于图 12.7-2，对银电阻率的影响示于图 12.7-3。最常用的银基电触点材料主要有硬银合金、银-铜合金、银-钯合金、银-镍合金，以及银-金属氧化物(Ag-MeO)等材料。

银通常用真空中频感应电炉石墨坩埚熔炼，惰性气体保护，1 100~1 150℃浇注。熔炼过程中要防止高温下银的大量吸气而使铸锭产生气孔等缺陷，以及银的挥发造成银的大量损失。银材加工可采用铜加工的设备，冷加工两次退火间总加工率可达 99%，道次加工率 15% ~ 20%，退火温度 300~400℃。银材也可以在 600~800℃范围内进行热加工。

2.1.2 硬银合金

在纯银中添加少量合金元素可以显著提高其力学性能，得到所谓硬银合金。目前，硬银合金主要有添加 3%Cu，或 0.15%Ni，或 0.5% ~ 1% Mg、Mn 和/或 Ni 的银合金（Ag-3Cu、Ag-0.15Ni 等)。硬银合金的硬度和强度较纯银高（表 12.7-3)，晶粒较细，熔焊倾向小。Ag-3Cu 合金和 Ag-0.15Ni 合金的冷变形强化和退火软化分别示于图 12.7-4 和图 12.7-5。

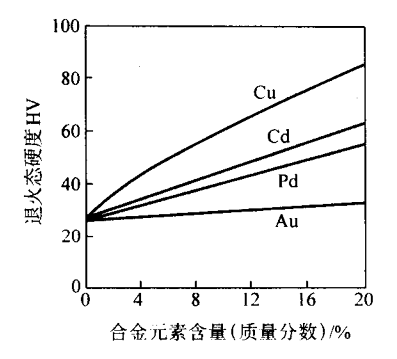


图 12.7-2 合金元素对银硬度的影响

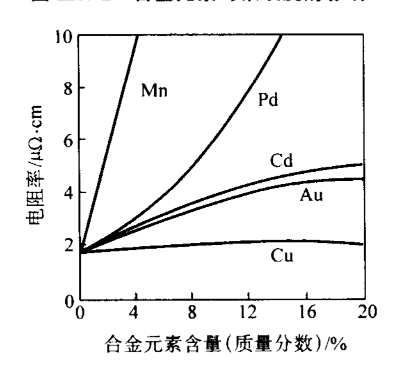


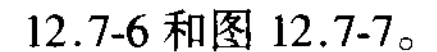
图 12.7-3 合金元素对银电阻率的影响

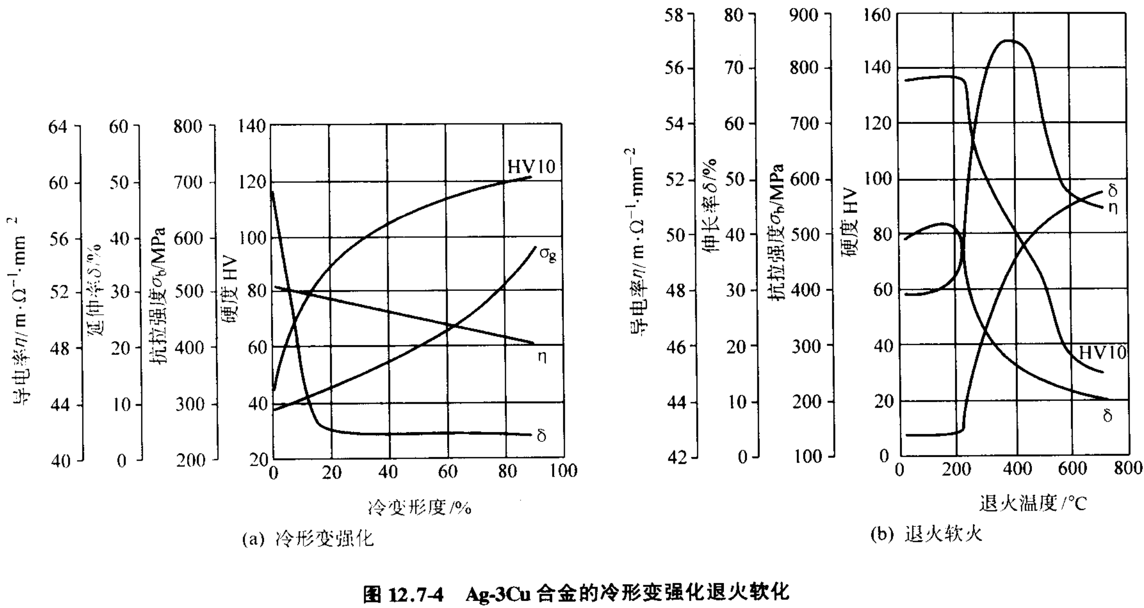
表 12.7-3 硬银合金的强度性能

材料	加工率 /%	硬度 HV	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
Ag-3Cu	25	45	250	25
	33	90	330	4
	40	105	400	2
	47	115	470	1
Ag-0.15Ni	20	40	220	25
	27	70	270	6
	32	90	320	2
	36	100	360	1

2.1.3 Ag-Cu 合金

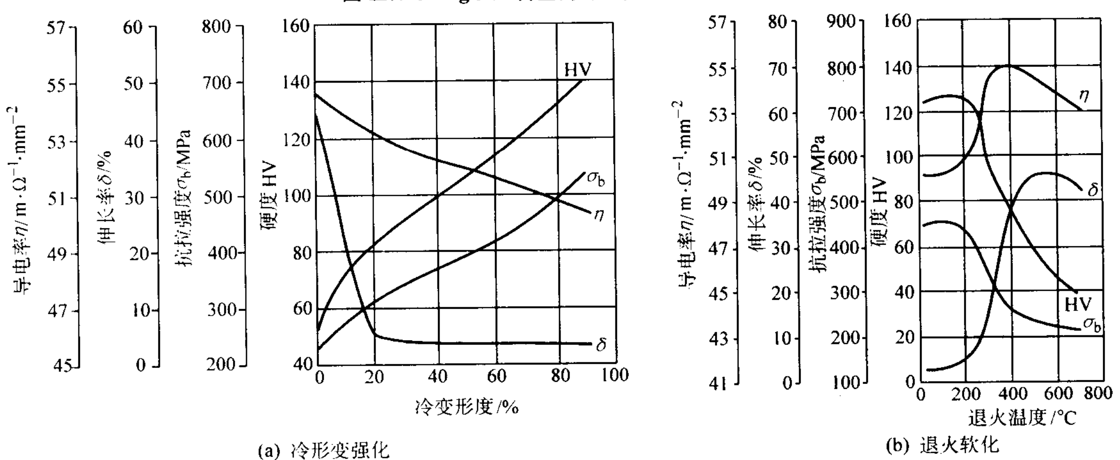
Ag-Cu 合金为共晶型合金，共晶温度为 779℃，浓度 28.5% Cu。银中添加铜可以显著提高其硬度，但导电性和导热性及耐腐蚀性有所降低。含铜 7.5% ~ 10%的 Ag-Cu 合金，在 705~732℃固溶处理后水淬，再在 280℃时效 2 h 或在 300℃时效 1 h后可使合金显著强化。高铜含量的合金经适当热处理也可得到一些强化，但是由于铜氧化物的形成而使接触电阻增大、耐蚀性降低、塑性降低。银中的铜还会助长银的氧化，合金若先在氧或含氧气氛中加热，再在氢气中加热，就容易产生"氢气病"或出现气泡。为了进一步改善 Ag-Cu 合金的性能，添加 Ni、Li、V、Be 等第三组元，发展了一系列三元合金，如添加少量 Ni 的 Ag-24.5Cu-0.5Ni 合金，表面氧化膜变脆，可用于闭合力小的开关装置；此外，Ag-20Cu-2Ni、Ag-10Cu-0.5Be、Ag-10Cu-0.4V 等合金比相应的 Ag-Cu 二元合金具有较高的耐磨性、耐腐蚀性、抗电弧烧损以及抗硫化等性能。某些常用的 Ag-Cu 合金的力学性能与加

工率的关系，以及退火温度对其机械性能的影响分别示于图12.7-6 和图 12.7-7。



(a) 冷形变强化　　(b) 退火软火

图 12.7-4　Ag-3Cu 合金的冷形变强化退火软化



(a) 冷形变强化　　(b) 退火软化

图 12.7-5　Ag-0.15Ni 合金的冷形变强化退火软化

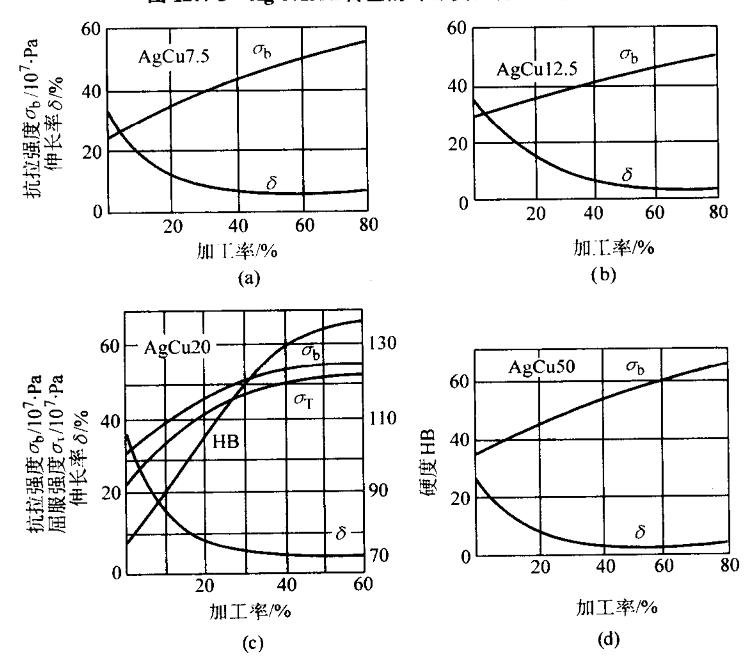


图 12.7-6　Ag-Cu 合金的机械性能与加工率的关系

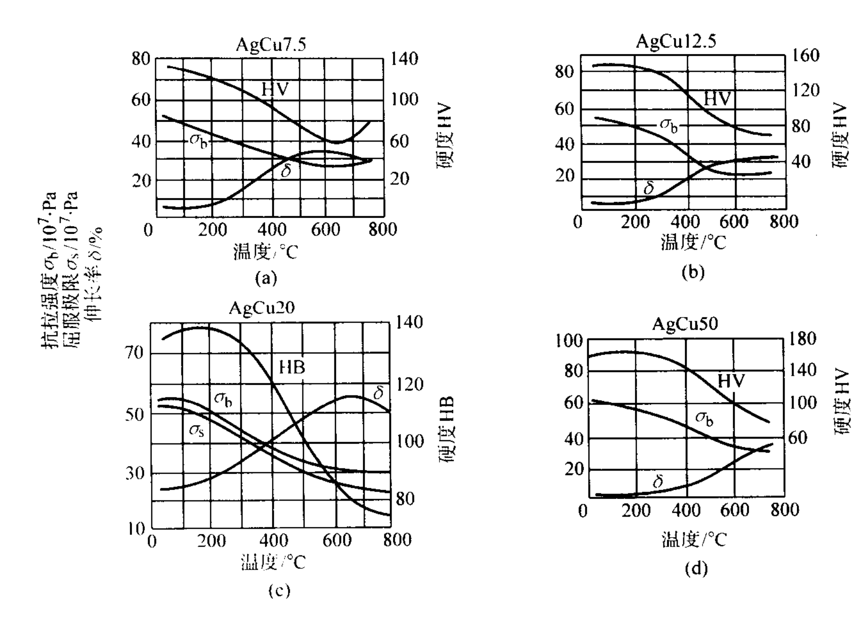


图 12.7-7 退火温度对 Ag-Cu 合金机械性能的影响

Ag-Cu 合金通常用真空中频感应电炉石墨坩埚熔炼，惰性气体保护，浇注温度高于液相线温度 150 ~ 200℃。熔炼过程中要防止高温下 Ag-Cu 合金的吸气，以及限制原料中杂质的含量。因 Ag-Cu 合金有偏析倾向，铸锭需在 700 ~ 750℃均匀化退火，然后用热变形或冷变形开坯。两次退火间总加工率可达 60%以上，退火温度 550 ~ 650℃。

2.1.4 Ag-Pd 合金

Ag-Pd 合金为连续固溶体，固相线和液相线非常接近。在银中添加钯，不仅能提高力学性能，而且可以改善银的抗硫化性能。含钯 1%、3%、10%、30%、40%和 50%的 Ag-Pd 合金是常用的电接触材料。Ag-Pd 合金中钯含量对合金的接触电阻和抗硫化性能的影响分别示于图 12.7-8 和图 12.7-9。钯含量低的 Ag-Pd 合金金属转移比纯银少，多用作弱电触点，用于通讯设备。Ag-Pd 合金采用中频感应电炉充氩气保护熔炼，铸锭需经均匀化处理，温度为 950 ~ 1 250℃，随合金中钯的含量而变。铸锭也可直接冷轧开坯。中间退火在惰性气体保护下进行，温度为 800 ~ 850℃。

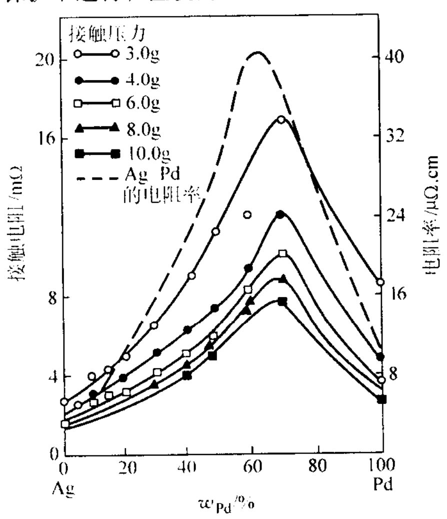


图 12.7-8 Pd 含量对 Ag-Pd 合金接触电阻的影响

2.1.5 Ag-Au、Ag-Pt、Ag-Cd 合金

金能提高银的硬度和抗氧化能力，Ag-10Au 合金具有良好的导电性、导热性和耐蚀性、接触电阻低而稳定，但硬度低，主要用作强腐蚀介质中工作的轻负荷触点和承载电流小于 0.5A 的交流和直流继电器。

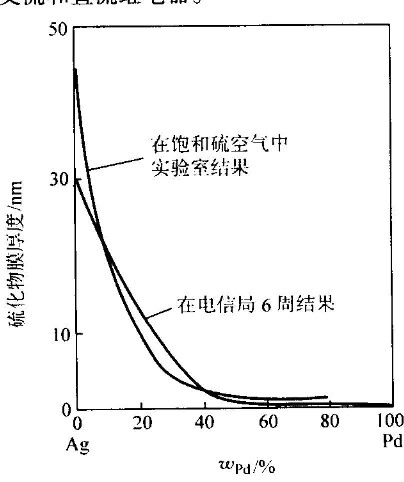


图 12.7-9 Pd 含量对 Ag-Pd 合金抗硫化性能的影响

银中添加少量铂能提高其硬度、耐磨性和耐腐蚀性。富银的 Ag-Pt 合金具有良好的导电性、抗熔焊性和耐蚀性，接触电阻低而稳定，但起弧电流小，在有些条件下易磨损，主要用于低闭合力的开关装置，以及封闭的替续器和调节器等。

镉能提高银的灭弧能力和力学性能，Ag-Cd 合金具有良好的导电性、导热性，和良好的加工性能，但耐磨性较差。其突出特点是触点在使用中生成的 CdO 可分解为氧与镉蒸气，使触点表面保持金属接触面，同时熄灭触点间的电弧。多用于灵敏的低压继电器、制动继电器和轻、中负荷交流接触器。Ag-Cd 合金中添加镍可以使触点表面的氧化物膜变脆，如 Ag-22.6Cd-0.4Ni 触点可用于闭合力较小，要求接触电阻稳定、传送速率低的场合如电压调节器，以及极化的低压电路中与 Ag-3Pd 触点配对；Ag-5.5Cd-0.2Ni-7.5Cu 具有良好的耐腐蚀性和弹性，可用于制作电视机的调谐器、集电环和承载电流的弹簧。由于镉蒸气及氧化镉有毒，加工中应采用完善的防护装置并治理由于镉引起的污染。

2.1.6 Ag-Mg-Ni 合金

Ag-Mg-Ni 合金是银基内氧化材料，内氧化后的 Ag-Mg-Ni

合金有良好的弹性和导电、导热性，以及耐蚀性。由于内氧化硬化的不可逆性，Ag-Mg-Ni 合金的硬度在 300℃以内不受工作温度的影响，其蠕变速度为纯银的 1/10。Ag-Mg-Ni 合金内氧化后的性能主要取决于 Mg 的含量，随 Mg 含量增加，硬度增高。但是，当 Mg 的含量高于 0.3%时，合金开始变脆。合金中的 Ni 可以提高塑性，但使合金的弹性和导电性降低。因此，Mg 的含量一般约为 0.25%，而 Ni 的含量通常 ≥0.18%。Ag-Mg-Ni 合金广泛用于微型继电器作弹性触点元件和大型开关中的分流触点元件，以及在高温下工作的仪表和继电器弹簧，其主要性能列于表 12.7-4。

银基合金电触点材料的主要性能列于表 12.7-5，银合金抗火花磨损的能力列于表 12.7-6。

表 12.7-4　Ag-Mg-Ni 合金的性能

合　金	硬度 HV	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa	伸长率 /%	电阻率 /μΩ·cm
Ag-0.205Mg-0.185Ni	140	440	88 ~ 89	11.5	2.63
Ag-0.255Mg-0.195Ni	145 ~ 150	—	88 ~ 89	5.5	—
Ag-0.26Mg-0.24Ni	155	450	88 ~ 89	2.5	2.99
Ag-0.27Mg-0.285Ni	150 ~ 153	—	88 ~ 89	—	—
Ag-0.277Mg-0.295Ni	145 ~ 150	—	88 ~ 89	—	—
Ag-0.30Mg-0.32Ni	160 ~ 167	440	88 ~ 89	1.5	3.1

表 12.7-5　Ag 基合金电触点材料的主要性能

材　料	固相线温度 /℃	密度 /g·cm^{-3}	电导率 /%IACS	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}
Ag	961.93	10.49	104	4.187	1.59	4.1
Ag-5Cu	870	10.4	—	3.349	1.8	3.5
Ag-7.5Cu	799	10.34	88	—	1.9	—
Ag-10Cu	778	10.31	85	3.349	1.9	3.5
Ag-12.5Cu	—	10.2	—	—	—	—
Ag-15Cu	—	10.2	—	3.349	2.1	—
Ag-20Cu	779	10.2	—	3.349	2.1	3.5
Ag-25Cu	779	10.2	—	3.140	2.1	—
Ag-28Cu	779	9.95	84	—	2.2	—
Ag-50Cu	—	9.7	—	3.140	2.1	—
Ag-90Cu	778	9.1	80	—	—	—
Ag-6Cu-2Cd	880	10.4	43	—	—	—
Ag-24.5Cu-0.5Ni	810	10.0	75	—	—	—
Ag-1Pd	—	10.14	79	—	—	—
Ag-3Pd	977	10.53	58	—	—	—
Ag-5Pd	980	10.5	—	2.2	3.8	—
Ag-10Pd	988	10.57	27	1.42	5.9	0.94
Ag-20Pd	1 070	10.7	—	0.92	10.2	0.58
Ag-30Pd	1 150	10.8	11.5	0.60	16	0.43
Ag-40Pd	1 230	11.1	8.2	0.46	20	0.40
Ag-50Pd	1 290	11.3	5.7	0.35	31	0.27
Ag-23Pd-12Cu-5Ni	—	10.51	11	—	—	—
Ag-35Pd-10Au-10Pt-Cu-Zn	1 098	11.9	—	—	31.6	—
Ag-42~44Pd-0~1Pt-Cu	1 077	10.3	—	—	28.25	—
Ag-1Cd	—	10.5	92	—	—	—
Ag-14Cd	—	10.4	—	—	2.9	2.1
Ag-15Cd	877	10.17	35	—	—	—

续表 12.7-5

材料	固相线温度/℃	密度/g·cm^{-3}	电导率/%IACS	热导率/W·cm^{-1}·K^{-1}	电阻率/μΩ.cm	电阻温度系数/10^{-3}K^{-1}
Ag-16Cd	—	10.1	—	—	4.0	1.4
Ag-17Cd	—	10.1	—	0.24	4.8	—
Ag-18Cd	—	10.1	—	—	5.7	—
Ag-20Cd	—	10.1	—	0.24	5.8	—
Ag-22.6Cd-0.4Ni	—	10.31	31	—	—	—
Ag-5.5Cd-0.2Ni-7.5Cu	—	10.10	43	—	—	—
Ag-10Au	971	11.03	40	0.47	3.6	—
Ag-3Pt	982	10.17	45	—	—	—
Ag-5Pt	—	10.5	—	0.53	3.8	—
Ag-10Pt	—	10.6	—	0.34	5.8	—
Ag-20Pt	—	10.7	—	0.22	10.1	—

表 12.7-6 一些银合金抗火花磨损的能力（10 A，200 V）

合金	3×10^5 次开关磨损量		火花磨损系数/10^{-3}	
	mg	mm^3	mg（As）	mm^3（As）
Ag	36	3.43	0.785	0.075
Ag0.1Ni（Cu+Be）	17	1.65	0.37	0.036
Ag0.15Ni	24	2.28	0.525	0.05
Ag3Cu	23	2.22	0.502	0.049
Ag10Cu	23.5	2.28	0.512	0.041
Ag10Cd	17	1.65	0.37	0.036
Ag30Pd	69	6.33	1.505	0.138

2.2 金基电触点材料

金基合金电触点用于通断5A以下电流，接触可靠性高，通常用于要求高可靠性的轻负荷电路中。在相对湿度75%、含1.6×10^{-4}%（$H_2S+SO_2+NO_2$）气氛、接触压力0.1 N条件下，Au、Au-Ag、Au-Ni等合金的接触可靠性与接触电阻的关系示于图12.7-10。

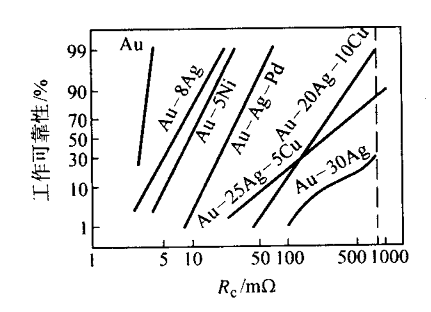


图 12.7-10 金基合金的接触可靠性

2.2.1 纯金

金是最稳定的金属，在空气或水中，甚至在高温下也不氧化；在含硫气氛中不形成硫化物；与有机蒸气接触不会生成“褐粉”。由于表面不生成高电阻率的氧化物、硫化物或有机物膜，金的接触电阻低而稳定，导电性和导热性良好，可用于制作接触压力小而电压很低的精密触点（$I=1\sim10\ \mu A$，$V=1\sim50$ mV）。然而，金是最软的金属，弹性差，屈服点低，伏安特性差，熔化电压与起弧电压接近，作为触点易起弧和焊接，只能在电流≤0.5 A的电路中作为触点使用。同时，金触点在含有有机蒸气的环境中使用时，会生成含炭的沾积物，使接触电阻升高至数欧姆。通常采用合金化的方法添加Ag、Cu、Ni、Pd、Pt等元素，或喷涂Al_2O_3、Si_xO_y等微粒到金及其合金表面使其硬化。冷加工可提高金的力学性能，合金元素对金硬度的影响示于图12.7-11，对金电阻率的影响见图12.3-1。金可采用高频或中频感应炉石墨或氧化铝坩埚熔炼，铁模或石墨模浇注。两次退火间总加工率可>95%，道次加工率≈20%，退火温度400~500℃。

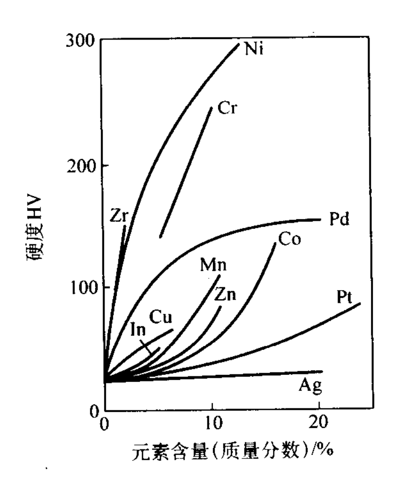


图 12.7-11 合金元素对金硬度的影响

2.2.2 Au-Ag合金

Au-Ag合金比纯金具有较高的硬度和抗粘接性，含10%~70%Ag的Au-Ag合金具有良好的导电、导热性和耐蚀性，以及抗硫化性能，主要用作要求高可靠性的轻负荷触点。Au-Ag合金的抗硫化性能与金含量有关，在60℃、H_2S在12 kPa（90 mm Hg）条件下，Au-Ag合金硫化物的形成和接触电阻的关系示于图12.7-12。在Au-Ag合金中添加第三组元，如铂、铜或镍，可以改善其物理和力学性能，由此得到Au-Ag-Pt、Au-Ag-Cu和Au-Ag-Ni等三元合金。Au-25Ag-6Pt合金具有良好的耐磨性，用于要求高可靠性的通讯系统继电器；Au-26.2Ag-1.8Ni合金具有良好的抗熔焊和抗金属转移能力，用于要求高可靠性而传导电流<0.5 A的装置；Au-5Ag-9Pt-15Cu合金具有良好的抗腐蚀性和高强度高硬度，可

用于制作触点或电刷。Au-Ag 合金通常采用真空中频感应炉石墨或氧化铝坩埚熔炼，在高于合金熔点 100～200℃条件下浇注于铁模中。铸锭可冷轧开坯。冷加工两次退火间总加工率可达 80%～90%，道次变形量 15%～20%。退火温度 500～650℃。

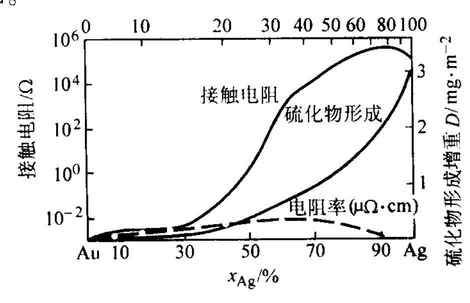


图 12.7-12　银含量对 Au-Ag 合金抗硫化性能的影响

2.2.3　Au-Ni 合金

镍添加到金中可以使金明显硬化（图 12.7-11）；Au-Ni 合金在固相线以下和 850℃以上存在连续固溶体区间，在更低温度下分解为富金固溶体和富镍固溶体，可时效硬化。在 Au-9Ni 合金中添加少量铜、钆或钇可以提高合金的再结晶温度和耐磨性；Au-Ni、Au-Ni-Cu、Au-Ni-Gd 及 Au-Ni-Y 合金通常用作轻负荷电触点材料，用于要求抗粘接的电器开关中。Au-Ni 合金通常采用真空中频感应炉石墨或氧化铝坩埚熔炼，在高于合金熔点 150～200℃条件下浇注于水冷铜模、铸铁模或石墨模中。铸锭可冷轧或热轧开坯。冷加工两次退火间总加工率≤90%，道次变形量 10%，退火温度 700℃。

2.2.4　Au-Pd 和 Au-Pt 合金

Au-Pd 和 Au-Pt 合金可用于制作通讯技术用电触点，Au-Pt 合金用于制作微型电机触点。Au-Pt 合金通常用高频或中频感应炉氧化锆坩埚熔炼，在高于凝固温度 140～200℃下浇注于石墨或水冷铜模中。铸锭需经均匀化处理消除偏析。两次退火间总加工率可为 75%，道次加工率 15%～20%。

金基合金电触点材料的主要性能列于表 12.7-7。

表 12.7-7　金基合金电触点材料的主要性能

合金	熔点 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 HV	电导率 /%IACS	热导率 /W·cm⁻¹·K⁻¹	电阻率 /μΩ·cm
Au	1 064.43	19.32	—	74	3.1	2.06
Au-8Ag	1 058	18.0	30	28.7	—	6.0
Au-10Ag	1 055	17.9	30	25.4	—	6.5
Au-20Ag	1 045	16.6	33	18.1	3.27	9.5
Au-25Ag	1 040	16.0	35	17	—	10.1
Au-30Ag	1 025	15.4	—	—	3.06	—
Au-40Ag	1 005	14.5	40	15.6	—	11.0
Au-41.7Ag	861	13.7	280～300	—	—	9.4
Au-7.5Ag-30Cu	1 014	—	260～290	12.3	—	—
Au-29Ag-8.5Cu	1 014	14.4	260	13.8	—	13
Au-35Ag-5Cu	950	14.3	220（硬态）	—	—	12
Au-25Ag-6Pt	1 100	16.1	60	10	—	14.7
Au-10.5Ag-10Pt-Cu，Ni	955	15.9	235～290	13	—	13.3
Au-26.2Ag-1.8Ni	—	15.56	—	14	—	—
Au-5Ag-9Pt-15Cu	—	16.02	—	8	—	—
Au-5Ni	1 020	18.3	200	12.9	—	12.3
Au-8Ni	960	16.0	—	6.5	—	—
Au-9Ni	990	16.0	—	—	—	20
Au-7.5Ni-1.5Cu	1 000	17.5	245（时效硬化）	—	—	18.5
Au-9Ni-0.5Gd	—	17.5	—	—	—	20.5
Au-9Ni-0.5Y	—	—	—	—	—	21
Au-40Pd	1 460	15.6	160	5.2	—	17
Au-10Pt	1 150～1 190	19.5	—	—	—	—
10Au-10Pt-35Pd-30Ag-Cu-Zn	1 098	11.9	—	5.5	—	31.6

2.3　铂基电触点材料

2.3.1　纯铂

铂具有优良的抗腐蚀性，包括耐氧化、耐硫化和耐盐水腐蚀等能力，在空气中加热到熔点温度仍然保持其光泽，在很宽的温度范围内都具有非常低而稳定的接触电阻，熔点高，蒸气压低，熔焊倾向小，耐磨性好，是性能优良的电触点材料。但是，纯铂较软、在有机气氛中易生成“褐粉”使接触电阻增大，而且资源稀少价格昂贵，因此，铂的合金化是其强化的途径之一。铂及其合金主要用于通断电流低于

1 A、使用条件要求最苛刻而银基、金基和钯基合金均不能胜任的电器开关中。合金元素对铂电阻率的影响见图 12.4-6，温度对铂电阻率的影响示于表 12.7-8。在纯铂中通常添加铱、铑、钌、镍等合金元素，得到铂合金电触点材料。铂通常采用高频或中频感应炉氧化铝、氧化锆或氧化镁坩埚熔炼，1 850～1 950℃水冷铜模浇注。两次退火间总加工率可达 90% 以上，道次加工率 10%～30%，退火温度 400～600℃。

表 12.7-8 温度对铂电阻率的影响

温度/℃	电阻率/μΩ·cm
0	9.847
100	13.70
200	17.44
300	21.08
400	24.61
500	28.03
600	31.35
700	34.56
800	37.65
900	40.63

2.3.2 Pt-Ir 合金

铱添加到铂中明显提高铂的力学性能（图 12.7-13）和抗化学腐蚀及抗熔焊能力，同时也提高其电阻率（见图 12.4-23），Pt-Ir 合金高温持久强度的对数与铱含量的关系示于图 12.7-14。由于铱在空气中加热挥发，Pt-Ir 合金在加热时的挥发损失随铱含量的增加而增大（见图 12.4-25，12.4-26）。加工率对 Pt-Ir 合金硬度的影响示于图 12.7-15。Pt-Ir 合金熔点高、硬度高，耐磨性好，抗氧化耐腐蚀能力强，具有最小的接触电阻和最低的噪声水平，在使用条件要求最高的弱电开关电器中成为经典的电触点材料，用于制作航空发动机的点火触点，微电机用电触点等。Pt-Ir 合金的加工性能随铱含量的增加而降低，合金须在 1 000～1 300℃温度下热轧或热锻开坯，再进行冷加工。两次退火间总加工率 60%～90%，道次加工率 5%～10%，退火温度 1 100～1 250℃，视铱含量而定。

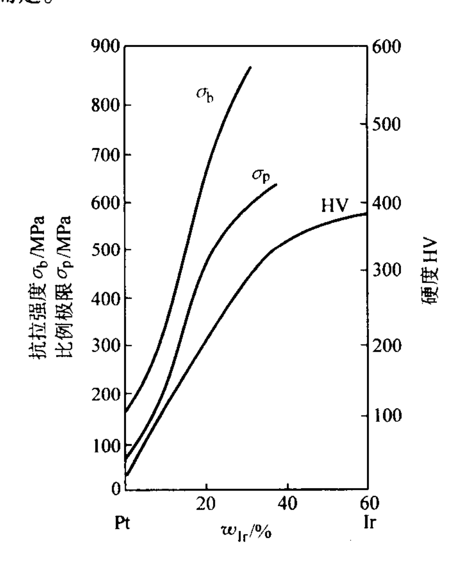


图 12.7-13 铱含量对铂机械性能的影响

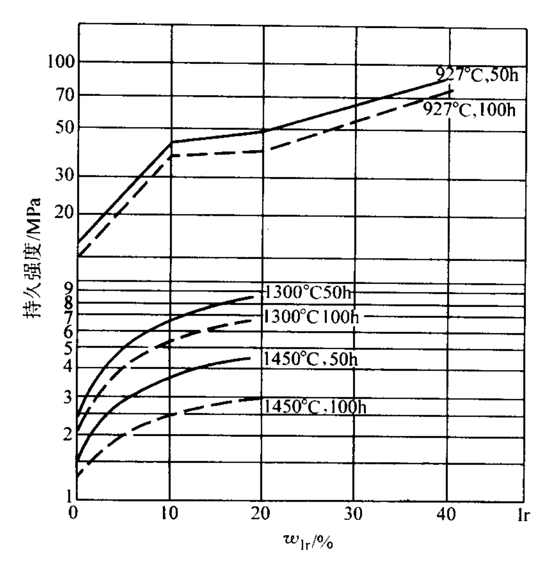


图 12.7-14 铱含量对铂高温持久强度的影响

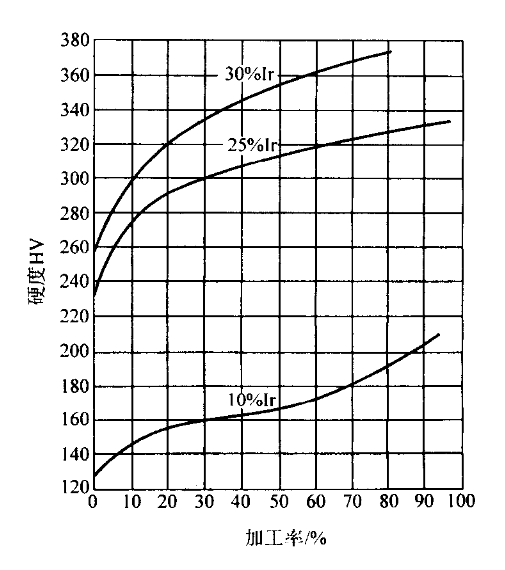


图 12.7-15 加工率对 Pt-Ir 合金硬度的影响

2.3.3 Pt-Ru 合金

钌添加到铂中可提高铂的力学性能（图 12.7-16）、耐腐蚀性和抗熔焊性能，同时也提高铂的电阻率（图 12.7-17），但铂钌合金的加工性能随钌含量的增加而变坏。钌含量≤14% 的 Pt-Ru 合金电触点用于中等负荷到重负荷电器开关，可代替 Pt-Ir 合金。Pt-Ru 合金通常采用冷加工，两次退火间总加工率 50%～75%，道次加工率 5%～10%，退火温度 1 100～1 200℃。

2.3.4 Pt-Rh 合金

铑添加到铂中可提高铂的硬度（见图 12.4-9），影响铂的电阻率（见图 12.4-15）。Pt-5Rh 和 Pt-10Rh 合金常用作航空工业的电器触点和火花塞电极，Pt-Rh 合金通常采用冷加工，两次退火间总加工率 80%～90%，道次加工率 10%～15%，退火温度 900～1 000℃。

2.3.5 Pt-Ni 合金

镍添加到铂中可提高铂的力学性能（图 12.7-18）和电阻率（图 12.7-19），冷变形量对 Pt-5Ni 合金性能的影响列于表 12.7-9。含镍≤10% 的 Pt-Ni 合金可用于制作电刷和开关电器触点。

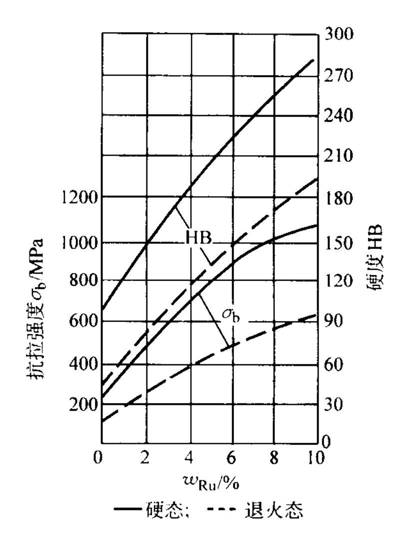


图 12.7-16　钌含量对铂力学性能的影响

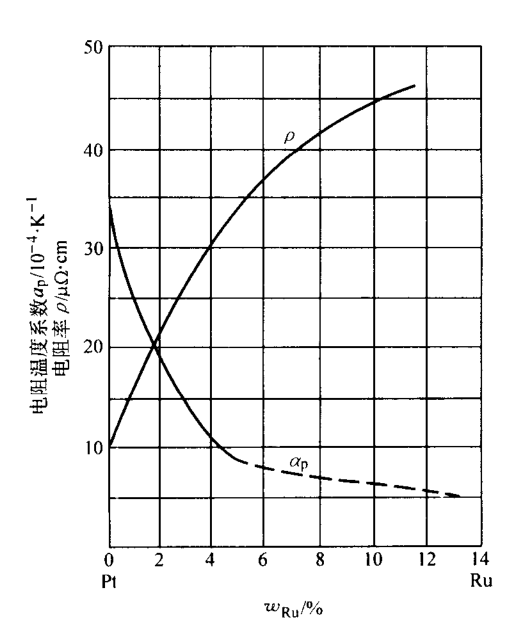


图 12.7-17　钌含量对铂电阻率的影响

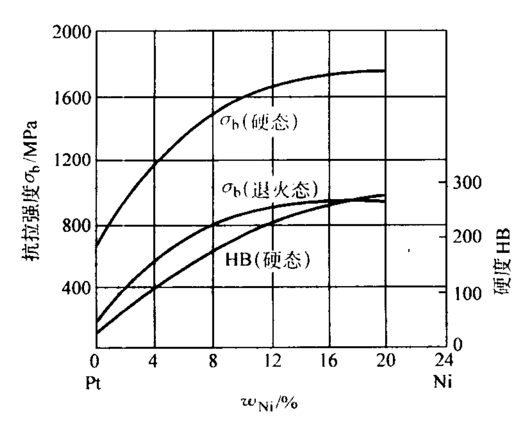


图 12.7-18　Pt-Ni 合金的力学性能

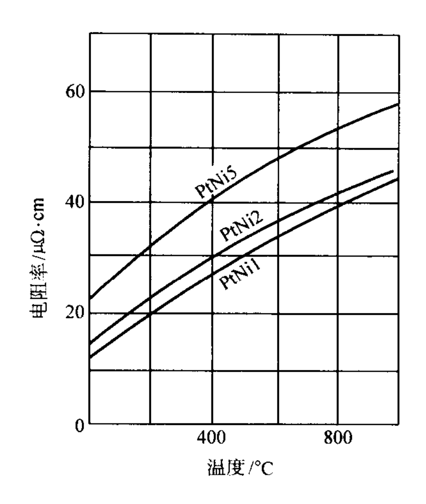


图 12.7-19　镍含量对 Pt-Ni 合金电阻率的影响

表 12.7-9　冷变形量对 Pt-5Ni 合金性能的影响

变形量/%	电阻率/μΩ·cm	抗拉强度/MPa
退火态	22.8	640
42	23.0	820
53	23.1	825
63	23.1	875
71	23.3	905
82	23.3	940
90	23.4	972

2.3.6　Pt-W 合金

Pt-(4～5)W 合金在航空工业中用于制作火花塞电极，可有效地抗铅污染。其主要性能示于图 12.7-20。

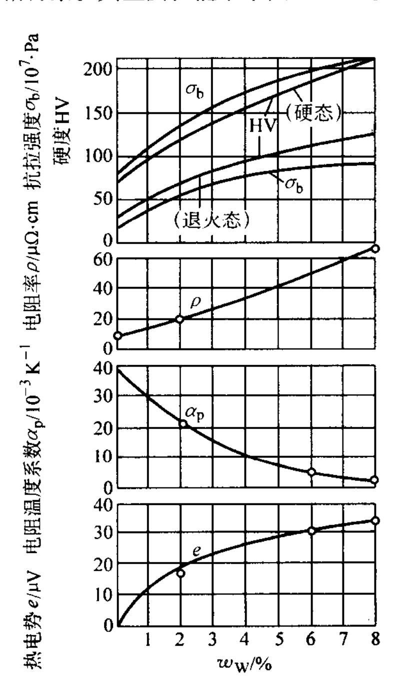


图 12.7-20　Pt-W 合金的主要性能

2.3.7　Pt-Au 合金

Pt-5Au 合金和 Pt-10Au 合金可用作轻负荷继电器和开关

触点。

2.3.8 Pt-Pd合金

Pt-10Pd合金和Pt-20Pd合金主要用于制作开关触点和滑环。

Pt基合金电触点材料的主要性能列于表12.7-10。

表12.7-10 Pt基合金电触点材料的主要性能

合金	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	电导率 /%IACS	热导率 /W·cm^{-1}·K^{-1}	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}
99.9Pt	1 770	21.45	15	—	9.85	3.927
Pt-5Ir	1 780	21.5	—	—	19	1.88
Pt-10Ir	1 780	21.52	7.0	0.3	24.5	1.33
Pt-15Ir	1 787	21.52	6.0	0.23	27	1.0
Pt-17.5Ir	1 815	21.6	—	—	28.3	—
Pt-20Ir	1 815	21.63	5.7	0.17	30	0.8
Pt-25Ir	1 840	21.68	—	0.164	33	0.5
Pt-30Ir	1 885	21.8	5.3	0.156	35	0.3
Pt-25Ir-0.2Ru	—	21.7	—	—	33	
Pt-10Ir-2Ru	—	—	—	—	30.4	9.6
Pt-10Ir-5Ru	1 813	—	—	—	37.0	6.4
Pt-10Ir-10Ru	1 833	—	—	—	—	—
Pt-3Ru	—	—	—	—	—	—
Pt-4Ru	—	20.8	—	—	30	—
Pt-5Ru		20.67	5.0	—	31.5	0.9
Pt-8Ru	—	20.27	4.0	—	—	—
Pt-10Ru	—	19.94	4.0	—	43	0.8
Pt-14Ru	1 843	19.06	3.0	—	46	0.36
Pt-10Ru-2Ir	—	—	5.0	—	44.0	4.76
Pt-10Ru-5Ir	—	—	9.3	—	43.6	4.5
Pt-5Rh	1 840	20.8	5.0		—	
Pt-10Rh	—	20.1	9.3		19.2	
Pt-5Ni	—	20.1	—		22.8	
Pt-8Ni	1 740	19.2	—		—	
Pt-10Ni	1 710	18.8	6.4		29.8	
Pt-4W	1 550	21.4	—		36	
Pt-5W	1 560	21.3	7.1	—	—	
Pt-5Au	1 740	21.4	—	—	—	
Pt-10Au	1 710	21.2	7.1	—	—	
Pt-10Pd	1 550	19.9	6.2	—	—	
Pt-20Pd	1 560	18.6	5.7	—	—	

2.4 钯基电触点材料

2.4.1 纯钯

钯的导电导热性接近铂，而密度小，价格较铂便宜。钯具有良好的抗硫化能力，即使在800～1 000℃条件下，在H_2S气氛中裸露1 h，其质量也不发生明显变化。钯的抗氧化性比铂差，在空气中加热到400℃开始氧化，氧化物在800℃以上分解。钯会被有机气氛污染，表面形成有机聚合物层，即所谓"褐粉"，使接触电阻迅速增高。钯吸收氢的能力很强，钯溶解氢后其密度、导电性和抗拉强度随氢含量增加而降低。钯的硬度低，添加银、铜、铱、钼等合金元素可使其强化。钯的力学性能受冷变形量、温度和合金元素的影响，分别示于图12.7-21、图12.7-22、表12.7-11、图12.7-23（及图12.5-3）、图12.7-24。温度和合金元素对钯电阻率的影响示于表12.7-12和图12.7-25。钯是重要的电触点材料，特别是在弱电流、长寿命、低接触压力（0.1～0.2 N）、工作电流达1 A的继电器用接点材料中使用非常广泛，并常作为铂的代用品。钯及其合金大量吸气，通常采用中频炉真空充氩保护熔炼，可冷加工或热加工。

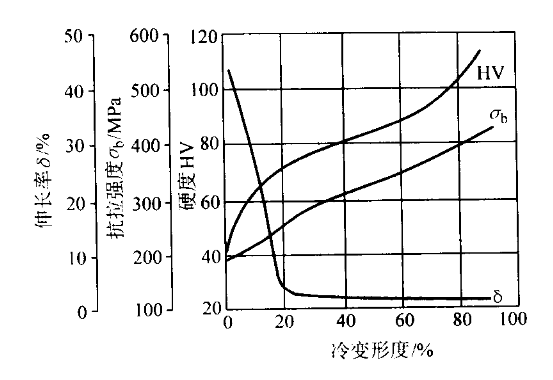


图 12.7-21　钯的冷变形强化

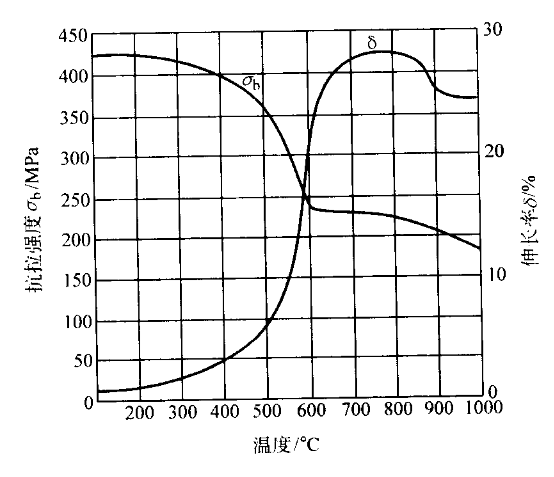


图 12.7-22　退火温度对钯强度的影响

表 12.7-11　温度对钯抗拉强度的影响

温度/℃	200	400	600	800	1 000	1 100
抗拉强度/MPa	172	127	89	58	52	21

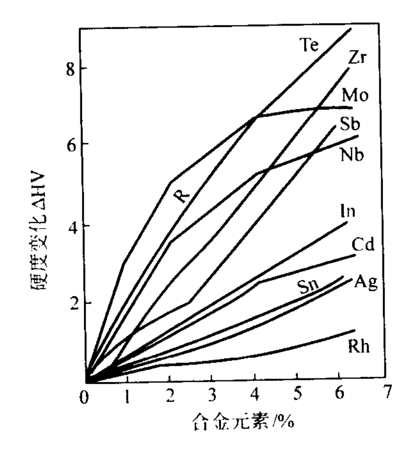


图 12.7-23　合金元素对钯硬度的影响

2.4.2　Pd-Ag 合金

指含钯量 > 50% 的 Pd-Ag 合金（含 1%、3%、10%、30%、40%、50%Pd 的 Pd-Ag 合金列入 2.1.3 节），具有良好的抗氧化性，在空气中能保持其原有的光泽；具有良好的耐腐蚀性，但容易受到有机气氛污染。Pd-Ag 合金的接触电阻低而稳定，机械性能良好，但抗熔焊性能较差。为了改善合金的性能，在 Pd-Ag 合金中添加其他元素，得到 Pd-Ag-Au、

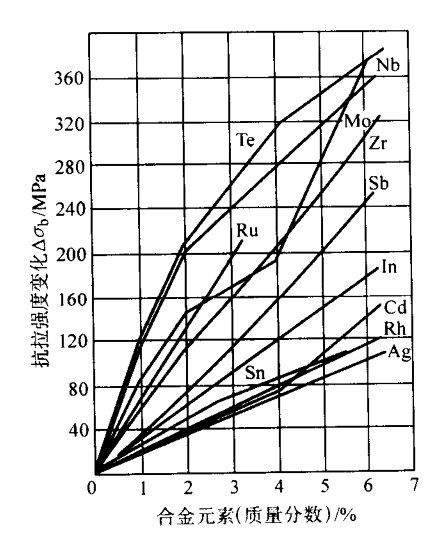


图 12.7-24　合金元素对钯强度的影响

表 12.7-12　温度对钯电阻率的影响

温度/℃	电阻率/μΩ.cm
100	14.0
200	17.4
300	21.0
400	24.3
500	27.4
600	30.4
700	33.2
800	35.6
900	37.9
1 000	40.0
1 200	44.8
1 400	49.5

Pd-Ag-Co、Pd-Ag-Cu、Pd-Ag-Ni 等三元或四元合金。Pd-Ag 合金的电阻率与温度的关系示于图 12.7-26，硫蒸气对 Pd-Ag 合金接触电阻的影响列于表 12.7-13。Pd-Ag 合金主要用于制作滑动触点和要求高可靠性的中等负荷精密仪表触点。

2.4.3　Pd-Cu 合金

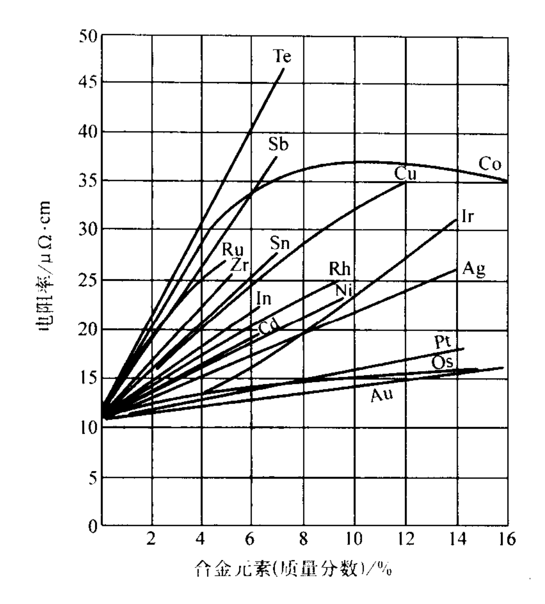
Pd-Cu 合金在高温形成连续固溶体，低温出现有序-无序转变。铜的添加能提高钯的硬度、强度和电阻系数，Pd-Cu 合金力学性能示于图 12.7-27。当生成有序相时，合金的硬度和强度明显提高，电阻率下降（见图 12.5-16）。Pd-40Cu 合金的主要性能列于表 12.7-14。Pd-Cu 合金的抗氧化性能较好，较 Pd-Ag 合金硬，能承受大电流冲击，主要用作弱电触点材料，以及滑环和电刷。

2.4.4　Pd-Ir 合金

铱添加到钯中能显著提高钯的硬度和强度（见图 12.5-24）以及电阻率（见图 12.5-23）。Pd-Ir 合金主要用作恶劣环境下使用的电触点，在一定条件下可以替代某些 Pt-Ir 合金。

2.4.5　Pd-Ru 合金

硬度高耐磨性好，熔接倾向小，Pd-10Ru 合金常作为电触点材料用于闭合力大的低电流继电器。含 15% ~ 40%铑的 Pd-Rh 合金用作低电阻电触点材料。



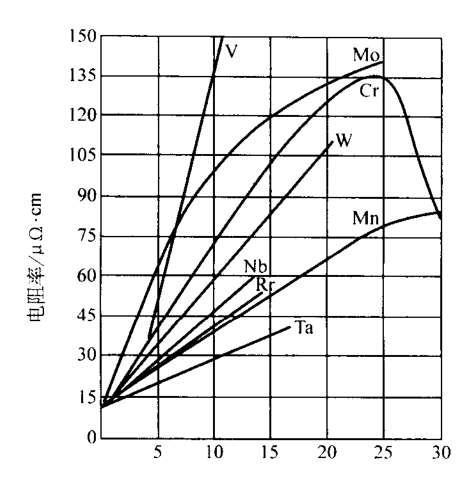


图 12.7-25　合金元素对钯电阻率的影响

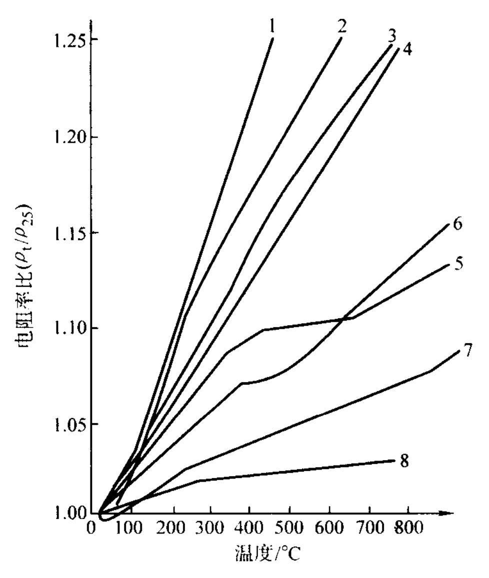




图 12.7-26　Pd-Ag合金的电阻率与温度的关系

1—15% Ag；2—40% Ag；3—85% Ag；4—60% Ag；5—55% Ag；6—50% Ag；7—35% Ag；8—45% Ag（摩尔分数）

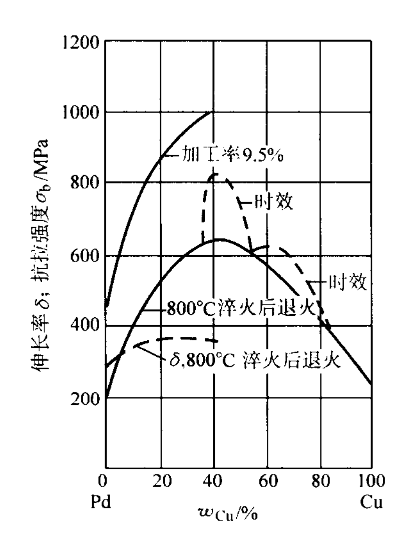


图 12.7-27　Pd-Cu合金的机械性能

表 12.7-13　硫蒸气对 Pd-Ag合金接触电阻的影响

合金	接触电阻（接触压力1 N）/Ω			硫磺气氛（100℃，96h）
	清洁面	硫磺气氛（20℃21 h，96 h）	再经硫磺气氛（100℃，16 h）	
Pd-90Ag	0.000 74	0.039	非常高	变黑
Pd-80Ag	0.000 61	0.001 7	21	变黑
Pd-70Ag	0.001 9	0.003	0.01	影响小
Pd-60Ag	0.001 3	0.001 7	0.003 6	不变色
Pd-50Ag	0.001 4	0.001 8	0.004	不变色
Pd-40Ag	0.003 6	0.004 8	0.005	不变色
Pd-30Ag	0.001 9	0.009 9	0.008 6	不变色
Pd-20Ag	0.002 6	0.003 9	0.003 6	不变色
Pd-10Ag	0.004 3	0.004 2	0.004 3	不变色

表 12.7-14　Pd基合金电触点材料的主要性能

合金	固相线温度/℃	密度/g·cm^{-3}	电导率/%IACS	电阻率/μΩ·cm	电阻温度系数/10^{-3}K^{-1}
99.9Pd	1 554	12.17	16	—	—
Pd-30Ag	1 430	11.5	4.3	—	—
Pd-40Ag	1 395	11.4	4.3	42.0	—
Pd-20Ag-30Cu	1 150	10.0	6.3	—	—
Pd-30Ag-20Cu	1 066	10.6	5.0	—	—
Pd-30Ag-30Cu	1 066	10.6	5.0	—	—
Pd-35Ag-5Co	—	11.1	—	40.8	—
Pd-30Ag-14Cu-10Au-10Pt-1Zn	1 085	11.9	—	33.0	—
Pd-30Ag-20Au-5Pt	1 371	12.5	—	39.4	—
Pd-38Ag-16Cu-1Pt	—	—	—	—	—

续表 12.7-14

合金	固相线温度 /℃	密度 /g·cm^{-3}	电导率 /%IACS	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}
Pd-5Cu	1 480	11.4	—	21.6	1.3
Pd-10 Cu	1 420	11.7	—	29.4	0.8
Pd-15Cu	1 380	11.2	4.6	38	0.49
Pd-30Cu	1 250	10.75	—	44.7	0.2
Pd-40Cu	1 223	10.4	4.9	35.0	0.28
Pd-10Ir	1 555	12.6	—	26.0	—
Pd-18Ir	1 555	13.5	—	35.1	—
Pd-10Ru	1 580	12.0	4.0	43	—

3　贵金属复合电触点材料

复合材料是人为设计和制造的由两种或多种不同理化性质、不同相的物质结合而成的多相材料，在复合材料中各组分在很大程度上保持其基本的几何形状和性质。复合材料的性能主要取决于各组成相的性能及其在复合材料中所占体积分数。复合材料的某些力学性能和物理性能符合复合法则，正是由于这种叠加效应使复合材料兼备其组元材料的特性，具有优良的综合性能，这一特点是单一组分材料无法相比的。

复合材料可以按基体材料的种类分为金属基复合材料和非金属基复合材料。金属基复合材料是指以金属及其合金为基体，与增强材料或具有特殊功能的其他材料构成的复合材料。基体金属的力学性能不仅决定了复合材料的抗拉强度、抗扭强度和层间剪切强度，而且也影响复合材料中各相之间的结合强度。金属基复合材料具有许多与金属相似的性能，如良好的导热导电性、高冲击韧性，以及良好的性能重现性等，作为工程结构材料和功能材料得到广泛应用。

复合材料也可以按强化相的形状分为层状复合、纤维增强、颗粒增强和弥散强化四种材料，其中，层状复合材料是由两层或多层不同材料组成的各向异性复合材料，在层状复合材料中复层材料往往具有特殊的性能，如导热导电性、抗腐蚀性、耐磨性、对光的反射性等，因而是工作层；纤维增强材料是指由连续长纤维、短纤维或晶须与各种基体构成的各向异性复合材料，纤维直径约为 1 ~ 10 μm；颗粒增强材料是指由硬质微粒和基体微粒均匀混合后经压制烧结而成的复合材料，颗粒直径一般 > 1 μm，所占比例通常 > 20%（体积分数）；弥散强化材料是指以化学和热力学上稳定的高熔点或高硬度化合物（氧化物、碳化物等）或具有特殊性能的微粒作为强化相与金属基体构成的复合材料，强化相微粒在固态下与基体金属互不相溶，而以直径为 0.01 ~ 0.1 μm 的微粒形态弥散在基体中，占复合材料总体积的 1% ~ 10%。

贵金属复合电触点材料是指以贵金属及其合金为工作层的层状复合材料，以及以贵金属及其合金为基体，金属或难熔金属氧化物、碳化物微粒或纤维等为增强相的其他形式的贵金属复合材料。

3.1　贵金属层状复合电触点材料

当前使用量最大的贵金属层状复合电触点材料是以铜、青铜、黄铜、白铜、镍、蒙乃尔合金等铜、镍及其合金为基体，金、银、铂、钯及其合金为工作层构成的层状复合材料，产品可为板、带、丝、管材。复合板带材又可按复层所处位置分为全面复合、镶嵌复合，以及异型复合等形式（图 12.7-28）。主要用于轻负荷和中等负荷开关电器。目前主要采用冷轧复合（室温固相轧制复合）、热轧复合、挤压、喷涂、液相浇注等方法制备。

图 12.7-28　贵金属层状复合电触点材料的形式

贵金属层状复合材料的导电导热性可根据式（12.7-7）计算：

$$K_c = K_1 f_1 + K_2 f_2 + K_3 f_3 + \cdots + K_n f_n \qquad (12.7\text{-}7)$$

式中，K_1、K_2、$K_3 \cdots K_n$ 是复合材料中各个组分的电导率或热导率，f_1、f_2、$f_3 \cdots f_n$ 是各组分的体积比。复合板平行于板层的有效电阻率可按式（12.7-8）计算：

$$1/R_c = f_1/R_1 + f_2/R_2 + \cdots + f_n/R_n \qquad (12.7\text{-}8)$$

式中，R_1、R_2、$\cdots R_n$ 是各组分的电阻率。

两种贵金属层状复合材料的性能列于表 12.7-15。

表 12.7-15　两种贵金属层状复合材料的性能

合金	电阻率 /μΩ.cm	电阻 /Ω·m^{-1}	抗拉强度 /MPa		硬度 HV	
			退火态	加工态	退火态	加工态
Ag/Cu	1.78	0.020	25	40 ~ 42	42 ~ 50	58 ~ 64
Ag/BZn15-20	3.07	0.048 313	58 ~ 65	107 ~ 111	54 ~ 60	67 ~ 70

3.2　贵金属纤维复合电接触材料

主要是以银、钯及其合金为基体，镍、钼、石墨、钢或铜纤维为增强相，或以 Al_2O_3、Si_3N_4 晶须为增强相合成的纤维复合材料。可采用包套拉制、粉末冶金、浇注、金属喷射等方法制备。纤维增强的效果取决于纤维在基体中的体积含量、纤维之间的间隔、纤维的连续性等因素。与各向同性的烧结材料相比，纤维复合材料具有更加优良的性能，如 Ag-Ni 纤维复合材料的抗拉强度比同组分、各向同性的 Ag-Ni 烧结材料高 80%，烧损少 50%，延伸性能几乎与 Ni 含量无关；Ag-C（石墨纤维）材料与 Ag-C 烧结材料相比耐磨性更高，焊接性能更好。氧化物弥散强化的金属材经过挤压或拉拔加工也可以获得纤维沿加工方向定向排列的纤维复合材料，这类材料一般比粉末冶金技术制作的材料具有更好的抗熔焊、抗电弧烧损的能力（表 12.7-16）。目前，直接固化技术已用于生产具有纤维结构的 Ag-28Cu 共晶合金复合材料，其性能列于表 12.7-17。Pd-15Cu 和 Pd-40Cu 合金是常用的电触点材料，具有良好的抗材料转移性能，但 Cu-Pd 二元系形成连续固溶体，使合金的电导率降低。而 Cu/Pd 纤维复合材料在制备中可避免 Cu-Pd 固溶体的生成，使导电率大幅度提高。Cu/Pd40 的电导率比无序状态的 Pd-40Cu 合金高 10 倍（表 12.7-18，图 12.7-29）。Cu/Pd 纤维复合材料可制作复合铆钉，用作汽车闪光灯继电器触点，在很多使用中，Cu/60Pd 可取代 Pd 合金，明显节约了贵金属。

5

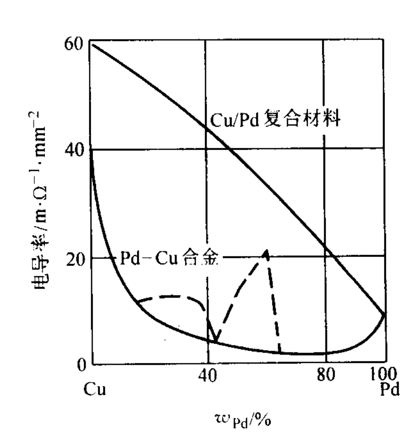


图 12.7-29 Cu/Pd复合材料和Pd-Cu合金的电导率

表 12.7-16 复合材料抗电弧烧损的能力

材料	电流 /A	在以下磁流密度条件下的起弧时间/ms		
		1×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1×10^{-1}
Ag-CdO (f)	1 000	9.4	9.3	8.8
Ag-SnO_2 (f)	1 000	9.6	9.2	8.7
Ag-In_2O_3 (f)	1 000	9.2	8.7	8.0
Ag-SnO_2 (p)	1 000	9.7	9.5	8.8
Ag-In_2O_3 (p)	1 000	9.3	9.1	9.1
Ag-ZnO (p)	1 000	9.8	9.4	9.0
Ag-CdO (f)	1 400	9.9	9.9	9.2
Ag-SnO_2 (f)	1 400	10.0	10.0	9.6
Ag-MnO_2 (f)	1 400	9.7	9.5	9.4
Ag-CuO (f)	1 400	9.4	8.9	7.7
Ag-In_2O_3 (f)	1 400	10.0	9.9	9.3
Ag-ZnO (f)	1 400	9.9	9.8	9.6
Ag-CdO (p)	1 400	10.0	10.0	9.7
Ag-SnO_2 (p)	1 400	10.0	10.0	10.0
Ag-MnO_2 (p)	1 400	10.0	9.9	9.7
Ag-CuO (p)	1 400	10.0	10.0	9.9
Ag-In_2O_3 (p)	1 400	10.0	9.9	9.4
Ag-ZnO (p)	1 400	9.9	9.8	9.7

注：f为纤维复合材料；p为粉末冶金材料。

表 12.7-17 Ag/28Cu复合材料的性能

合金	固化速率 /mm·h⁻¹	纤维间隔 /μm	熔焊电流 /kA	熔焊力 /N	焊接强度 /MPa	熔断电流 /A	熔断电压 /V
1（纤维复合）	12	1.89	4.13	560	480	5.0	0.48
2（纤维复合）	18	1.62	4.15	580	480	4.8	0.42
3（纤维复合）	24	1.38	4.0	660	540	4.4	0.36
4（铸造合金）	—	—	3.8	780	470	4.3	0.47

表 12.7-18 Cu/Pd等纤维复合材料的性能

合金	密度 /g·cm⁻³	电导率 /m·Ω⁻¹·mm⁻²	抗拉强度 /MPa	硬度 HV
Cu/60Pd	10.35	30.5	365	120～140
Cu/40Pd（纤维复合）	9.85	37	495	148
Cu/40Pd（75层）	9.85	39	383	129
Cu/40Pd（55层）	9.85	40	326	122
Cu/30Pd	9.68	47.5	305	120～140
Cu/25Pd	9.54	49.7	316	120～140
Cu	8.96	59.9		
Pd	12.02	9.3		
Pd-40Cu	10.4	3		
Ag/钢	10.04	2.10电阻率 (μΩ.cm)	283.3	

3.3 颗粒增强贵金属电触点材料

主要是以银为基体，以镍、钨、钼、铼、钛、铬等金属或金属碳化物、氮化物、硫化物、硼化物或氧化物，以及石墨为增强相合成的复合材料。镍、钨、钼、铁和石墨等在液态银中只能有限溶解，而在固态下与银几乎不互溶（钼在1 600℃条件下在液态银中的溶解度约为5%；碳在液态银中在1 600℃、1 735℃和1 940℃下的溶解度分别为0.001 2%、0.002 5%和0.002 2%，在固态银中几乎不溶解，将液态银冷却时，溶解于银中的碳将以石墨状态析出），将其添加在银中可明显改善银的电接触性能。这类材料可以被归类为颗粒增强复合材料，采用粉末冶金方法制备。通常采用机械混粉、共沉淀等方法制备混合粉末，再经压制成型、烧结、精整而得到材料制品，主要用于重负荷开关电器。Ag-C具有自润滑性能，可用于制作电刷，采用粉末冶金技术，如烧结挤压、共沉积、内氧化等方法制备。Ag-12CdO（1，带有Ag底衬，CdO粒径3～5 μm），Ag-11.3CdO（2，< 1 μm），Ag-11.3CdO（3、4，CdO粒径比不同），Ag-10CdO（5，类似于2、4），Ag-10CdO（6，类似于1），Ag-10CdO（7，类似于1，孔隙度 < 2.0%），Ag-10Ni（8）和Ag（9）等常用的颗粒增强贵金属电触点材料的抗电火花磨损性能示于图12.7-30。

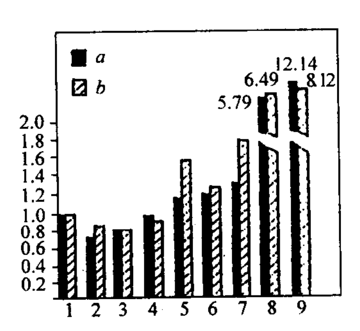


图 12.7-30 颗粒增强贵金属电触点材料的抗电火花磨损性能

3.3.1 Ag-Ni电触点材料

Ag-Ni电触点材料一般含10%～40%Ni，具有良好的导电、导热性能，抗金属转移和电弧烧损，强度高、耐磨性好、加工性好，但接触电阻比银高，其抗电侵蚀性能与Ni含量有关（图12.7-31），并与Ag-Ni材料中Ni粉的粒径有关

(图 12.7-32)。Ag-Ni 材料广泛用于低压电器，如电压调节器、控制器、空气断路器、重负荷继电器、磁力启动器、震动整流器等中，常与 Ag-CdO 或 Ag-C 触点配对使用。其不同状态的力学性能列于表 12.7-19。

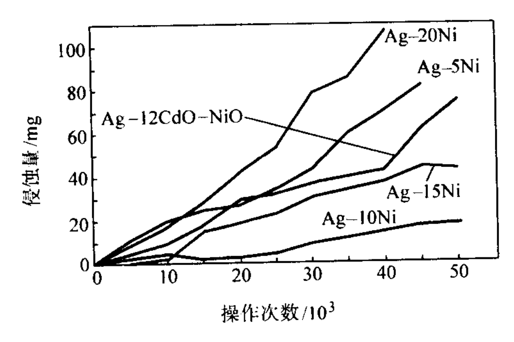


图 12.7-31 Ag-10Ni 的抗电侵蚀性能

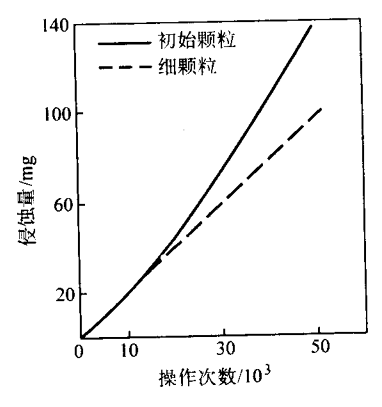


图 12.7-32 Ni 粉粒径对 Ag-10Ni 抗电侵蚀性能的影响

表 12.7-19 Ag-Ni 材料的力学性能

材料	加工率 /%	硬度 HV	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
Ag-10Ni	22	50	220	20
	28	80	280	5
	34	95	340	3
	40	110	400	1
Ag-20Ni	28	60	280	15
	35	90	350	3
	41	105	410	2
	45	120	450	1
Ag-30Ni	33	85	330	8
	42	100	420	2
	47	115	470	1
	53	135	530	1
Ag-40Ni	37	90	370	6
	44	110	440	2
	50	130	500	1
	53	150	530	1

3.3.2 Ag-W 和 Ag-WC 电触点材料

Ag-W 和 Ag-WC 材料硬度高，抗电弧烧损及抗熔焊能力强，但接触电阻大，接触电阻随通断电流增大而减小，延展性差。广泛用于功率开关、起重开关、大电流开关、重负荷继电器、空气断路器等低压电器。

3.3.3 Ag-Mo 电触点材料

Ag-Mo 接触电阻小，耐磨性好，但耐蚀性和抗电弧烧损、抗熔焊能力不及 Ag-W 触点。主要用作重负荷开关、继电器和大型电动机启动器的触点。

3.3.4 Ag-7Fe 电触点材料

Ag-7Fe 电阻系数小，接触电阻稳定，抗烧损、抗熔焊和耐磨性良好，价格便宜。主要用作交通、冶金、矿山用开关电器触点。

3.3.5 Ag-C 电触点材料

Ag-C 导电性、耐磨性和润滑性良好，接触电阻低而稳定，但抗电侵蚀能力较差。常与 Ag-Ni 电触点匹配使用于铁路信号继电器、电路保护开关，以及航空电器。Ag-C 材料中石墨含量对材料硬度和导电率的影响分别示于图 12.7-33 和图 12.7-34。上述材料的性能列于表 12.7-20。

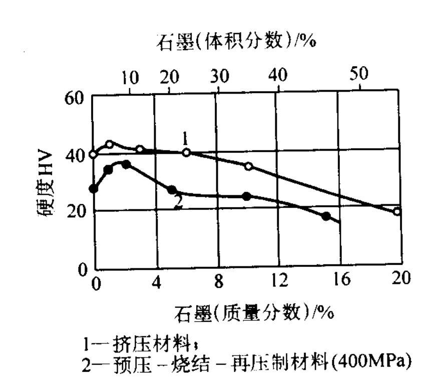


图 12.7-33 石墨含量对 Ag-C 硬度的影响

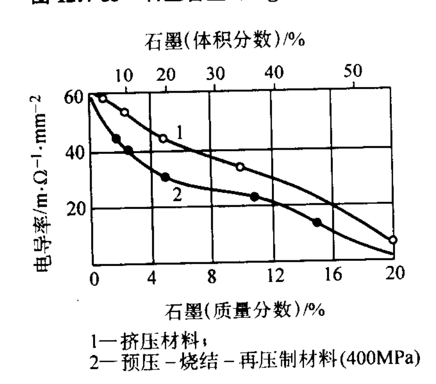


图 12.7-34 石墨含量对 Ag-C 电导率的影响

3.3.6 Ag-MeO 材料

在银中添加金属氧化物可以有效地改善银的抗电弧烧损和抗熔焊性能，采用内氧化法制备的 Ag-MeO 广泛用作电触点材料。这类材料主要有 Ag-CdO、Ag-SnO_2、Ag-NiO、Ag-CuO、Ag-10ZnO、Ag-5PbO 以及添加第三、第四组元的 Ag-MeO。

(1) Ag-CdO 材料

Ag-CdO (10% ~ 15% CdO) 是典型的 Ag-MeO 电触点材料，它兼具银的高导热、导电性能和低接触电阻以及 CdO 颗粒抗熔焊、抗粘接的能力，使触点在工作中的电弧烧损最小，此外，材料的加工性能好，因而成为小到中等电流、中等功率和大功率开关电器中应用最广的触点材料，主要用于磁力启动器、大功率继电器，以及航空电器。CdO 含量影响 Ag-CdO 材料的抗电侵蚀性能，图 12.7-35 表明，按照 ASTM 试验条件 (AC 200 V，59 A，功率系数 0.36，接触压力150 g，

表 12.7-20 颗粒增强 Ag 基复合电触点材料的性能

材料＼性能	制造方法	密度/g·cm⁻³		电导率/%IACS	硬度	抗拉强度/MPa
		计算值	典型值			
Ag-5Ni	PSR	10.41	9.80 ~ 10.41	80 ~ 95	32HRF (C)	165 (C)
Ag-10Ni	PSR	10.31	9.70 ~ 10.32	75 ~ 90	35HRF (C)	172 (C)
Ag-15Ni	PSR	10.22	9.50 ~ 10.02	66 ~ 80	40HRF (C)	186 (C)
Ag-20Ni	PSR	10.13	9.30 ~ 9.50	63 ~ 75	52 ~ 59HRF (C)	—
Ag-25Ni	PSR	10.05	9.20	59	61HRF (C)	—
Ag-30Ni	PSR	9.96	9.40 ~ 9.53	55 ~ 56	42HRF (C)	—
Ag-35Ni	PSR	9.88	9.00	49	26HR30T (C)	—
Ag-40Ni	PSR	9.80	8.90 ~ 9.60	44 ~ 47	40HR30T (C)	241 (C)
Ag-40Ni	PSE	9.80	9.60	60	46HR30T (C)	—
Ag-45Ni	PSR	9.71	8.80	41	25HR30T (C)	—
Ag-50Ni	PSR	9.63	9.00	38	50HR30T (C)	—
Ag-55Ni	PSR	9.56	8.50	35	30HR30T (C)	—
Ag-60Ni	PSR	9.48	8.80	32	35HR30T (C)	—
Ag-60Ni	PSE	9.48	9.30	40	68HR30T (C)	—
Ag-65Ni	PSR	9.40	8.60	30	40HR30T (C)	—
Ag-70Ni	PSR	9.32	8.50	27	40HR30T (C)	—
Ag-75Ni	PSR	9.25	8.20	24	40HR30T (C)	—
Ag-80Ni	PSR	9.17	8.00	21	35HR30T (C)	—
Ag-10W	PSR	11.0	10.30 ~ 11.20	90 ~ 95	20 ~ 33HRB	—
Ag-15W	PSR	11.27	10.60 ~ 11.23	85 ~ 90	25 ~ 38HRB	—
Ag-20W	PSR	11.55	10.90 ~ 11.70	80 ~ 85	30 ~ 43HRB	—
Ag-30W	PSR	12.16	12.00	72 ~ 80	40 ~ 47HRB	—
Ag-35W	PSR	12.48	12.1	68	80HV (C)	—
Ag-40W	PSR	12.84	12.10 ~ 12.60	60 ~ 65	50 ~ 60HRB	—
Ag-65W	INF	14.92	14.20 ~ 14.77	45 ~ 53	80 ~ 93HRB	—
Ag-65W	PS	14.92	13.90 ~ 14.20	47 ~ 50	85 ~ 87HRB	—
Ag-65W	PSR	14.92	14.65 ~ 14.74	47 ~ 50	55 ~ 65HRB (C)	—
Ag-70W	INF	15.42	15.02	40 ~ 50	85 ~ 93HRB	—
Ag-72.5W	INF	—	15.56	49	90HRB	483
Ag-72.5W	PSR	—	15.44	—	58 ~ 68HRB (C)	—
Ag-75W	INF	15.96	15.25 ~ 15.40	40 ~ 50	85 ~ 95HRB	—
Ag-80W	INF	16.53	16.18	35 ~ 40	91 ~ 100HRB	—
Ag-85W	INF	17.14	16.60 ~ 17.05	32 ~ 41	90 ~ 100HRB	448
Ag-90W	PSR	17.81	17.25	29 ~ 35	95 ~ 105HRB	379
Ag-35WC	INF	11.86	11.53 ~ 11.85	55 ~ 60	50 ~ 65HRB	272
Ag-35WC	PSR	11.86	11.10 ~ 11.80	50 ~ 60	50 ~ 62HRB	—
Ag-40WC	PSR	12.09	11.40 ~ 11.92	46 ~ 55	60 ~ 70HRB	—
Ag-42WC	PSR	12.17	11.86 ~ 11.97	50 ~ 55	75 ~ 85HRB	—
Ag-50WC	INF	12.56	12.12 ~ 12.50	43 ~ 52	75 ~ 85HRB	276
Ag-60WC	INF	13.07	12.70 ~ 12.92	40 ~ 47	90 ~ 100HRB	379
Ag-62WC	INF	13.18	12.92 ~ 13.29	35 ~ 38	90 ~ 100HRB	552

续表 12.7-20

性能 材料	制造方法	密度/g·cm⁻³		电导率/%IACS	硬度	抗拉强度/MPa
		计算值	典型值			
Ag-65WC	INF	13.35	12.90 ~ 13.18	30 ~ 37	95 ~ 105HRB	—
Ag-80WC	PSR	14.23	13.20	19	400HV (C)	—
Ag-10Mo	PSR	10.47	10.38	65 ~ 68	35 ~ 40HRB	—
Ag-20Mo	PSR	10.44	10.36	59 ~ 62	38 ~ 42HRB	—
Ag-25Mo	PSR	10.42	10.33	58 ~ 61	44 ~ 47HRB	—
Ag-30Mo	PSR	10.41	10.31	56 ~ 60	46 ~ 48HRB	—
Ag-35Mo	PSR	10.39	10.30	55 ~ 64	49 ~ 55HRB	—
Ag-40Mo	PSR	10.38	10.28	55 ~ 62	55 ~ 62HRB	—
Ag-50Mo	INF	10.35	10.10 ~ 10.24	45 ~ 52	70 ~ 80HRB	—
Ag-50Mo	PSR	10.35	10.14	50	65HRB	—
Ag-55Mo	INF	10.33	10.10 ~ 10.32	44 ~ 58	75 ~ 82HRB	—
Ag-60Mo	INF	10.32	10.10 ~ 10.22	42 ~ 49	80 ~ 90HRB	—
Ag-60Mo	PSR	10.32	10.12	45	50 ~ 68HRB (C)	—
Ag-65Mo	INF	10.30	10.00 ~ 10.08	40 ~ 45	82 ~ 92HRB	—
Ag-70Mo	INF	10.29	10.00 ~ 10.31	35 ~ 45	85 ~ 95HRB	414
Ag-75Mo	INF	10.27	10.27	31 ~ 34	93 ~ 97HRB	414
Ag-80Mo	INF	10.26	10.23 ~ 10.26	28 ~ 32	96 ~ 98HRB	407
Ag-85Mo	INF	10.24	10.18	28 ~ 31	97 ~ 102HRB	—
Ag-90Mo	INF	10.23	10.13	27 ~ 30	97 ~ 102HRB	—
Ag-10Fe	PSR	10.16	9.60 ~ 10.25	87 ~ 92	48HRF (C)	214 (C)
Ag-0.25C	PSR	10.41	9.70 ~ 10.40	95 ~ 103	33 ~ 45HRF (C)	172 (C)
Ag-0.5	PSR	10.31	9.60 ~ 10.30	92 ~ 102	26 ~ 44HRF (C)	169 (C)
Ag-0.75C	PSR	10.22	10.21	90 ~ 100	39HRF (C)	165 (C)
Ag-1C	PSR	10.13	9.40 ~ 10.12	87 ~ 99	24 ~ 36HRF (C)	162 (C)
Ag-1.5C	PSR	9.96	10.04	97	3HRF 3 (C)	152 (C)
Ag-2C	PSR	9.79	9.15 ~ 9.57	82 ~ 90	—	—
Ag-3C	PSR	9.46	8.80	55 ~ 62	—	—
Ag-3C	PSE	9.10	8.90	86	42HV	—
Ag-4C	PSE	9.15	8.8	79	41HV	—
Ag-5C	PSR	8.88	8.30 ~ 8.68	55 ~ 62	25HRF (d)	—
Ag-5C	PSE	8.88	8.84	75	40HRF (d)	—
Ag-7C	PSR	8.37	7.80	50 ~ 70	15HRF (C)	—
Ag-10C	PSR	7.69	6.30 ~ 7.20	43 ~ 53	13HRF (C)	—
Ag-10Ni-2C	PSR	9.63	9.37	70	26HRF (C)	—
Ag-50Fe-25Cu	PSR	8.67	8.52	21	84HRF (C)	—
Ag-51.75W-0.25C	PSR	13.21	13.38	65	55HRB	—
Ag-53W-1C	PSR	13.58	12.85	55	85HRB	—
Ag-50W-5C	PSR	11.00	10.60	37 ~ 43	45 ~ 55HRB	—

注：PSR 为压制－烧结－再压制；INF 为压制－烧结－浸渗；PS 为压制－烧结；PSE 为压制－烧结－挤压；C 为退火态。

断开力 300 g，10 000 次）CdO 含量约为 12% ~ 13%时，触点侵蚀量最低。尽管 Ag-CdO 材料的抗熔焊性随 CdO 含量的增加而提高，然而，若 CdO 的含量过高，将引起电导率降低和接触电阻增加，触点性能变坏，商品化的 Ag-CdO 通常含 8% ~ 15%CdO。为了进一步改善其性能，往往加入 Be、Ce、Sc、Ba、Y、Ge、Zn、Sn、In、Sb、Te 等第三组元，甚至 Ni、

Co 或 Fe 等第四组元。添加 Be、Ce、Sc、La、Y、Ga 可以加快内氧化速率，添加 Co、Ni、Ti 可以防止内氧化过程中晶粒长大。由于 CdO 蒸气对人体的严重危害以及对接点尺寸小型化的要求，上世纪中期以来，人们开展了大量关于替代 CdO 的材料研究，在这类材料中，含有 Zn、Sn、In、Cu、Sb、Bi、Mn、Ni、La 等的 Ag-SnO_2、Ag-SnO_2-Bi_2O_3、Ag-SnO_2-In_2O_3，以及 Ag-SnO_2-In_2O_3-NiO 等已获得应用。它们在一些情况下具有比 Ag-CdO 更好的热稳定性和抗熔焊、抗电侵蚀性能。

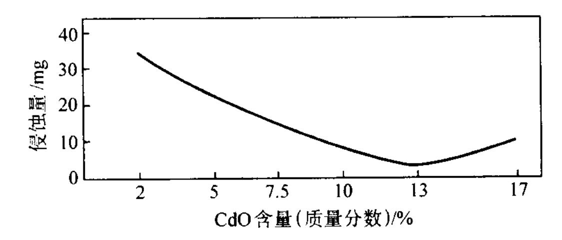


图 12.7-35　CdO 含量对 Ag-CdO 抗电侵蚀性的影响

(2) Ag-SnO_2

Ag-10SnO_2 在一些应用中可以取代 Ag-12CdO，在 1 000 A 电流条件下，与 Ag-12CdO 使用寿命相当，触点体积可减少 37.5%。部分材料的抗熔焊性能示于图 12.7-36，100 次操作抗火花磨损性能示于图 12.7-37。Ag-MeO 材料的主要物理性能列于表 12.7-21。

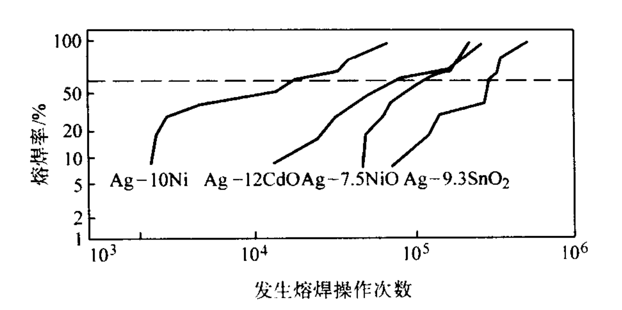


图 12.7-36　Ag-MeO 材料的抗熔焊性能

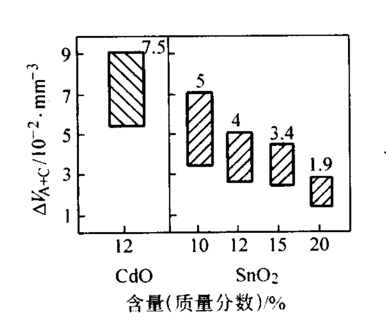


图 12.7-37　Ag-10SnO_2 的抗火花磨损性能

表 12.7-21　Ag-MeO 材料的主要物理性能

材料	制备方法	密度/g·cm^{-3}		电导率/%IACS	硬度 HV	抗拉强度 /MPa
		计算值	典型值			
Ag-2.5CdO	PSR	10.42	10.21	85	22HRF (C)	110 (C)
Ag-2.5CdO	PSE	10.42	10.42	95	37HRF (C)	131 (C)
Ag-5CdO	PSR	10.35	9.50 ~ 10.14	80 ~ 90	32HRF (C)	110 (C)
Ag-5CdO	PSE	10.35	10.35	92	40HRF (C)	131 (C)
Ag-5CdO	IO	10.35	10.35	80	40HRF (C)	186 (C)
Ag-5CdO	PPSE	10.35	10.35	85	70HRF (C)	207 (C)
Ag-10CdO	PSR	10.21	9.30 ~ 9.80	72 ~ 85	42HRF (C)	103 (C)
Ag-10CdO	PSE	10.21	10.21	84 ~ 87	46HRF (C)	172 (C)
Ag-10CdO	IO	10.21	10.21	75	45HRF (C)	186 (C)
Ag-10CdO	PPSE	10.21	10.21	82	71HRF (C)	269 (C)
Ag-12CdO	PSE	10.3	10.2	81.0	60HV (C)	—
Ag-13CdO	—	—	9.20	43	56HRF (C)	—
Ag-13.3CdO	IO	10.11	10.11	68	48HRF (C)	200 (C)
Ag-13.5CdO	PPSE	10.11	10.11	75	70HRF (C)	276 (C)
Ag-15CdO	PSR	10.06	8.60 ~ 9.58	55 ~ 75	35HRF (C)	83 (C)
Ag-15CdO	PSE	10.06	9.90 ~ 10.06	55 ~ 75	57HRF (C)	193 (C)
Ag-15CdO	IO	10.06	10.06	65	50HRF (C)	207 (C)
Ag-15CdO	PPSE	10.06	10.06	72	70HRF (C)	276 (C)
Ag-17CdO	IO	10.01	10.01	62	52HRF (C)	214 (C)
Ag-17CdO	PPSE	10.01	10.01	70	70HRF (C)	276 (C)
Ag-20CdO	PPSE	9.93	9.93	68	70HRF (C)	276 (C)
Ag-25CdO	PPSE	9.79	9.79	60	—	—

续表 12.7-21

材料	制备方法	密度/g·cm^{-3}		电导率/%IACS	硬度 HV	抗拉强度 /MPa
		计算值	典型值			
Ag-8SnO_2	PSE	10.08	10.00	88	58HV（C）	205～230
Ag-10SnO_2	PSE	9.98	9.97	82	64HV（C）	215（C）
Ag-12SnO_2	PSE	9.70	9.68	72	72HV（C）	—
Ag-8ZnO	PSE	9.81	9.80	77	60～65HV（C）	—

注：PSR 为压制－烧结－再压制；PSE 为压制－烧结－挤压；IO 为内氧化；PPSE 为预氧化－压制－烧结－挤压；C 为退火态。

Ag-MeO 材料可采用以下 3 种方法制备，制备方法对材料性能具有明显影响，列于表 12.7-22 和表 12.7-23。

表 12.7-22　用不同工艺制作的 Ag-Me 和 Ag-CdO 材料的主要性能

材料	制作方法	硬度 RF		电导率 /%IACS
		退火态	加工态	
Ag-10CdO	粉冶	42	84	75
Ag-10CdO	后氧化	45	81	75
Ag-10CdO	预氧化	71	88	81
Ag-13.5CdO	后氧化	48	84	68
Ag-15CdO	后氧化	50	85	65
Ag-15CdO	预氧化	74	89	73
Ag-20CdO	预氧化	70	90	65
Ag-10Ni	粉冶	35	89	87
Ag-15Ni	粉冶	40	93	80
Ag-40Ni		38	92	44
Ag-60Ni		42	97	25
Ag-10Fe		48	81	90
Ag-0.25C		45	73	103
Ag-5C		25	—	55
Ag-10Ni-2C		26	64	70

表 12.7-23　Ag-CdO 材料的抗熔焊性能

合金	熔焊面积 /mm^2	开始熔焊电流/kA	熔焊力（$I=9$ kA）/N	极限熔焊强度/MPa
Ag10CdO（粉冶）	0.25	4.0	320	250
Ag15CdO（粉冶）	0.17	2.2	310	170
Ag10CdO（内氧化）	0.13	3.0	300	260
Ag15CdO（内氧化）	0.28	3.2	240	270

1）后氧化法　Ag-Me 合金已最终成形为触点形状或接近最终形状以后进行氧化称为后氧化。采用后氧化法制备 Ag-MeO 材料，在触点厚度方向的中央氧化物浓度较低，因而硬度较低（图 12.7-38）。在工作过程中，当腐蚀发展到这一区域时，触点腐蚀加速进行，触点的抗熔焊性急剧变差。

2）预氧化法　Ag-Me 合金粉末或颗粒首先进行内氧化，然后再压制成形、烧结，得到触点元件。

3）粉末冶金法　Ag 粉和 MeO 粉末机械混合，再压制、烧结，成为触点。

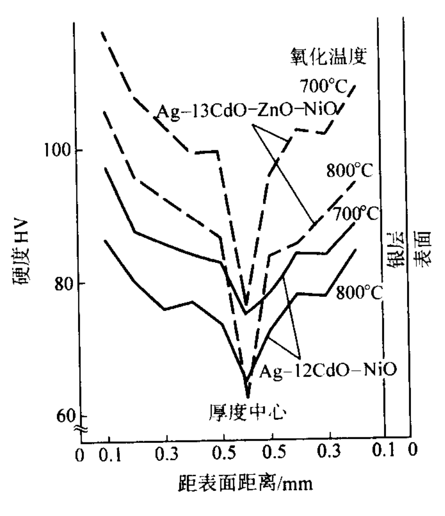


图 12.7-38　Ag-MeO 材料横截面的硬度变化

3.4　弥散强化贵金属电触点材料

主要是以银或金为基体，添加少量镉、锡、锌、镁、镍、镧、铟等金属熔炼成合金，经内氧化后上述金属以氧化物的形式弥散于银中或通过热处理析出硬化得到的 Ag-Me、Ag-MeO 及 Au-MeO 复合材料。一些析出硬化金合金的性能列于表 12.7-24。在 80 A 起弧电侵蚀条件下操作 7 000 次，纯金和弥散强化金的焊接频率和焊接强度列于表 12.7-25。

表 12.7-24　一些析出硬化金合金的性能

材料	氧化物含量 /%	电阻率（20℃）/μΩ.cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}	1 000 次操作后的磨损量/kg
Au 粉	—	2.3	3.82	14
AuThO_2	0.2	2.35	3.83	8
AuAl_2O_3	0.18	2.5	3.64	6
AuY_2O_3	0.26	2.4	3.85	8
AuTiO_2	0.24	2.27	3.95	8
AuCeO_2	0.38	2.3	3.92	7

表 12.7-25　纯金和弥散强化金的焊接频率和焊接强度

材料	中强焊接（断开力＞1 N）		高强焊接（断开力 12 N）	
	焊接频率 /%	弥散强化金/纯金	焊接频率 /%	弥散强化金/纯金
Au	93	1.0	9.8	1.00
Au-0.26Y_2O_3	93	1.00	9.6	0.98
Au-0.18Al_2O_3	90	0.97	5.4	0.55
Au-0.20ThO_2	67	0.72	2.4	0.25

续表 12.7-25

材料	中强焊接（断开力>1 N）		高强焊接（断开力 12 N）	
	焊接频率/%	弥散强化金/纯金	焊接频率/%	弥散强化金/纯金
Au-0.24TiO_2	62	0.67	3.0	0.31
Au-0.38CeO_2	18	0.19	<0.1	0.01

3.5 连续滚焊复合贵金属电触点材料

以铜、镍及其合金为基体，银、金、铂、钯及其合金（或层状复合材料）为工作层、采用电阻焊接技术连续制备。贵金属以细丝或窄带的形式被焊接于基体带表面，突出于基体，形成微型异型复合材料，主要用于微型电机、继电器等电器，其性能列于表 12.7-26。

表 12.7-26 微异型复合材料的主要性能

材料	硬度 HV		抗拉强度/MPa	伸长率/%	电阻率/$\Omega\cdot m^{-1}$
	复层	基层			
Au/Cu	38～59	95～110	345～360	1.4～1.6	0.005 47
Au/Ag-40Pd	107～134	126～153	359～421	0.5～1.0	1.66
Au/Ag-30Pd	60～65	101～114	320～349	0.2～1.0	1.36
Au5Ni/Ni/Cu44Ni	160	—	715	—	—
Ag/QSn	88～116	206～216	608～725	0.5～1.0	0.257
Ag/Ni	96～100	140～154	215～241	0.5～1.0	0.041 7
Pd/QSn/Ni	83～92	153～159	389～400	1.0～2.5	0.098 1～0.100 0
Pd-Ag/$BZn_{15\text{-}20}$	180	214	714	—	0.002 48

3.6 贵金属复合铆钉触点

贵金属复合铆钉触点以贵金属及其合金为工作层，以铜及其合金为铆钉头部的底衬和铆钉柄，采用温焊-墩制或冷墩-扩散、退火等工艺制作，广泛用于从轻负荷到重负荷的开关电器，其使用大大降低了贵金属的消耗。常用的接触层材料为 Ag，Au，Pt，Pd 及其合金（Ag-Cu，Ag-Ni，Ag-Pd，Ag-SnO_2，Ag-SnO_2-In_2O_3，Au-Ag，Pd-Ru 等），复合铆钉触点的形式如图 12.7-39 所示。

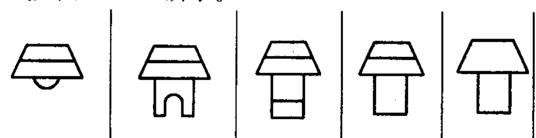


图 12.7-39 复合铆钉触点的形式

3.7 贵金属电镀触点材料

以非贵金属材料为基体，用电镀的方法在基体表面用作电触点的部位沉积贵金属及其合金层（如，Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Au-Ag、Au-Cu、Au-Co、Au-Ni、Au-Cd、Au-In、Au-Ag-Ni、Au-Co-In 等）而得到电镀触点材料。采用电镀技术不仅节约贵金属，而且镀层的力学性能和电接触性能比相同成分的变形金属好，如表 12.7-27 和表 12.7-28 所列。Au-Ag-Sb 和 Au-Cu-Cd 合金镀层的性能分别列于表 12.7-29 和表 12.7-30。金属镀层中容易产生针孔，通过针孔基体金属的腐蚀和向贵金属镀层迁移时有发生，且由于局部微电池的形成使基体腐蚀，导致触点失效。镀层中针孔的数量与基体金属表面的粗糙度和镀层的厚度有关。对于金镀层，其针孔数与镀层厚度的关系示于图 12.7-40。

表 12.7-27 变形金属和镀层金属的硬度比较

金属	硬度 HV	
	变形金属	镀层金属
Ag	—	—
Au	32	60～120
Pd	40	300～450
Pt	40	400～650
Rh	125	800～1 000
Au-1Co	102	190～234

表 12.7-28 变形金属和镀层金属的摩擦性能

金属	摩擦因数	电噪声峰间值
变形 Au-1Co	2.12	8.1
Au-1Co 镀层	0.906	5.14

表 12.7-29 Au-Ag-Sb 合金镀层的性能

合金成分/% Au	Ag	Sb	硬度 HV	对滑动耐磨性能比较①	电阻率/$\mu\Omega\cdot cm$	接触电阻 Rc②/mΩ 接触压力 0.1 N	接触压力 0.5 N
100	—	—	97～106	1	3.46～4.5	2.1	1.4
70	30	—	155～163	8～10	11.5	5	3
98.5	—	1.5	162～211	14～15	9.93	4.1	2.8
93	5.0	2.0	172	18～20	36	7	—
70.5	27.3	2.2	156～164	35～40	14.5～15.8	5.3	2.4

① 以 Au 的耐磨性作为 1。
② 电流 10 mA。

表 12.7-30 Au-Cu-Cd 合金镀层的性能

合金成分/% Au	Cu	Cd	密度/$g\cdot cm^{-3}$	硬度 HV	接触电阻（0.25 N 压力）/mΩ	耐磨性	耐蚀性
75	18	7	15	385	～1.2	好	好
75	22	3	—	400	2～6	好	好

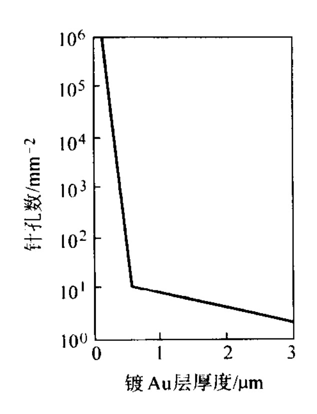


图 12.7-40 金镀层针孔数与镀层厚度的关系

电镀触点材料的使用性能与镀层金属的种类和厚度，基体金属的种类、硬度、弹性和表面粗糙度，以及电镀工艺有关。镀层厚，耐磨性增加，接触电阻稳定；但是镀层过厚，内应力大，镀层容易剥落。为了得到性能良好的镀层材料，目前采用两种措施，一是发展多层电镀，如电镀过渡层金属（Ni等）以改善基体金属的抗氧化和抗硫化能力，减少镀层的内应力，改善镀层的耐磨性；二是在镀层金属表面涂复有机或无机薄膜，封闭针孔，但其厚度≤几纳米。为了提高镀层的耐磨性，开发了在镀液中加入硬质微粒（碳化钨、碳化钼等）或固体润滑剂（石墨、二硒化铌等）的电镀技术，得到镶嵌有硬质微粒或润滑剂的镀层材料。电镀触点材料广泛用于接插件、插头、终端、插座等电器中作静触点。

4 贵金属电触点材料的应用

贵金属电触点材料的应用列于表 12.7-31，各种用途所需 Ag 基触点列于表 12.7-32，电机开关和动力开关用触点材料分别列于表 12.7-33 和表 12.7-34。

表 12.7-31 贵金属电触点材料的应用

合　金	用　途
Ag	继电器、信号装置、辅助触点、家用电器、电信装置、电子设备触点元件的电镀层
Ag-Pd	信号装置、电话继电器、电压调整器、荧光灯控制器、燃料计、油压计、马达保护齿轮、电视机控制、电冰箱和热敏开关
Ag-Pt	无线电装置的自动控制继电器和指示器、感应电表
Ag-Cu	继电器、信号装置、照明电路开关、
Ag-Cu-Ni	交通信号继电器、汽车及铁路指示继电器、恒温断路器、转换开关、航空继电器及电路断开器、荧光灯控制器、汽车减光灯
Ag-Ni	中等负荷接触器和磁力启动器、控制和多用途断路器、铁路信号电路和控制继电器、电焊机继电器、电压调节器
Ag-Ni-C	控制和多用途电路断开器
Ag-Cd	继电器、燃料和油压计、启动器、冰箱及恒温器超载松脱器、恒温断路器
Ag-CdO	磁力启动器、中等到重负荷继电器、自动温度控制器、机车及电车控制器、限流开关、家用电器
Ag-CuO	交直流重负荷电路触点、中等到重负荷航空继电器、自动断路器、电机车开关
Ag-C	控制和多用途断路器、铁路信号继电器、无线电调频和功率开关、空气开关辅助触点
Ag-W	开关频率高的磁力启动器和接触器、家用电器开关、鼓型开关、高压开关、控制按钮、离心式直流马达控制器、大功率调节变压器接触器、启动器、重负荷继电器、航空设备断路器
Ag-Cd-Ni Ag-Cd-Ni-Fe	继电器、电压调节器
Ag-Mg-Ni Ag-Au-Mg-Ni Ag-Mg-Zr-Mg-Ni-Zr Ag-Pd-Mg	在小型及微型继电器中替代 Pd-Ir、Au-Pd-Pt、Au-Ni、Au-Pt 等合金触点材料
Au	小型铆钉触点，银触点的保护层
Au-（0.1～0.15）Ni（Co）	电刷的嵌镶条，旋转开关，插头及插座
Au-8Ag Au-20Ag	电话装置的轻负荷触点，半导体电路，接插件触点
Au-25Ag-5Cu Au-20Ag-10Cu	触点簧片，弱电继电器可动触点
Au-5Co Au-5Ni Au-26Ag-3Ni	继电器抗材料转移触点、闪光灯

续表 12.7-31

合 金	用 途
Au-7Pt	特殊用途继电器和仪器触点
Pt-Ir	精密的无电弧继电器、微型电子继电器、速度调节器、航空及航海等用永磁电机、信号继电器、电压调节器、恒温器加热器
Pt-Rh	交流和直流磁电机、热电偶
Pt-Ni	电话及电信设备
Pt-Ru	速度调节器、燃料和油压计、飞机电控系统监控继电器、电压调节器、航空及航海等用永磁电机、汽车减光灯、铁路信号继电器、恒温器加热器
Pd-Ag	精密继电器、信号装置、电话装置、电位计电流传感器、电压调节器、交通信号继电器、喇叭型继电器
Pd-Ag-Ni	钟表、精密电位计电刷、恒温器加热器、信号继电器
Pd-Ir，Pd-Ru	喇叭型继电器、振动型电压调节器和速度控制器、振动型电流换向器

表 12.7-32 各种用途所需 Ag 基触点

用 途	合 金	电路参数
照明电路	Ag、Ag-0.1Ni Ag-（3～10）Cu Ag-10CdO	$I=6\sim16$ A，$V_r=250$ V，$N=50\ 000$
家用电器开关	Ag-0.1Ni Ag-（10～30）Ni Ag-10CdO	$I_r=1.2\sim63$ A，$V_r=50$ 或 380/220 V， $N=10^4\sim10^5$
电路断开器	Ag-3C 与 Ag 青铜或 Ag-40Ni 匹配 Ag-（10～15）CdO	$I_r=6$，$10\sim63$ A，$V_r=380/220$ V
自动断路器	Ag-（10～30）Ni Ag-10CdO Ag-（3～5）C 与 Ag 青铜或 Ag-30Ni 或 Ag-8ZnO 匹配	$I_r=25\sim100$ A，$V_r=380/220$ V， $I_{mk}=I_{br}=200$、300、400 A
凸轮编程开关	Ag Ag-0.1Ni Ag-（10～20）Ni Ag-（3～10）Cu	$I_r\leqslant10$ A，$V_r=200$ V，$N=10^4\sim10^6$

表 12.7-33 电机开关用 Ag 触点①

Ir/A	Imk/A	材料
10	10	Ag，Ag-0.1Ni
1	10	Ag-（3～10）Cu
50	10～56	Ag-10Ni
6	16～50	Ag-0.1Ni，Ag-（3～10）Cu
10～100	25～100	Ag-10Ni
2～20	25～100	Ag-10CdO
100	160	Ag-10CdO
25	100	Ag-（12～15）CdO（磁通密度$\leqslant2\times10^{-3}$T 和$>3\times10^{-3}$T 时，分别采用内氧化的和粉末冶金的 Ag-CdO；当磁通密度为$2\times10^{-3}\sim3\times10^{-3}$T 时，低速马达用内氧化的 Ag-CdO，高速马达用粉末冶金的 Ag-CdO）

① $I_r=6$、$10\sim1\ 000$ A，$N=10^3\sim10^7$，$V_r=60/60$、110/125、220/220、440/380、600/500、1 200/1 200（DC/AC）

表 12.7-34 动力开关用 Ag 触点①

Ir（A）	Ibr（A）	材料
≤63	≤1 000	Ag-（10～15）CdO Ag-8ZnO
100～200	≤10 000	Ag-8ZnO， Ag-（50～70）W， Ag-40Ni 与 Ag-（≤5）C 匹配
250～400	≤20 000	Ag-（50～70）W Ag-（40～70）WC Ag-（50～70）Mo Ag-（30～40）Ni 与 Ag-（≤5）C 匹配
>630	>25 000	Ag-（50～70）W Ag-（40～70）WC Ag-（50～70）Mo
>250	>15 000	Ag，Ag-10CdO

① $I_r=25\sim1\ 000$ A，$N=3\times10^4$，$V_r=60/60$、125/110、250/250、380/440、506/600、750/800、1 000/1 200（AC/DC）。

5 国外产品

国外生产贵金属电触点材料的主要公司有日本田中贵金属株式会社（Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K.），总部设在英国、子公司遍布全球的 Johnson Matthey Co.，总部设在德国的 Heraeus Co.，美国的 Engelhard Co. 等。由于贵金属合金牌号多，实用面宽，国内外产品的成分不完全相同，相关产品的性能列于表 12.7-35～表 12.7-41。UNS 系统相关规范及俄罗斯贵金属电触点材料及其性能分别列于表 12.7-42 和 12.7-43。

表 12.7-35 电刷用滑动触点材料

名称	成分/%					密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	硬度 HV	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa	电阻率 /μΩ.cm
	Au	Pt	Pd	Ag	其他						
SP-1①	10	10	35	30	Cu，Zn	11.9	1 098	265～310	1 160～1 440	119	31.6
SP-2①	70	5	—	10	Cu，Ni	15.9	955	235～290	1 050～1 400	112	13.3
SP-3①	3.5	0～1	42～44	38～41	Cu	10.3	1 077	270	1 010	119	28.25
SP-5①	20	5	45	30	—	12.8	1 371	95	370～520	112	39.4
625②	62.5	—	—	7.5	Cu	13.7	861	280～300	—	—	14.0
625R②	62.5	—	—	29	Cu	14.4	1 014	260～290	—	—	12.5
AgPdCu	—	—	50	20	Cu	10.0	—	190～320	700～1 300	—	27.2
PdCu	—	—	90	—	Cu，Ru	12.0	—	180～280	—	—	43.0

① 日本田中贵金属株式会社产品商标。
② Johnson Matthey&Co. 产品商标。

表 12.7-36 日本田中贵金属株式会社复合材料的组合

复层＼基体	BSR	NSR NSSR	PBR PBSR	Cu-Ni	Cu	不锈钢
Au-Ag	○	○	○	○	○	○
Au-Ag-Pt	○	○	○	○	○	○
Au-Pd	—	○	○	○	○	○
SP-1	—	—	○	○	—	—
Ag-Pd	○	○	○	○	○	○
Ag-Pd-Cu	—	○	○	○	—	○
Ag-Cu	○	○	○	○	○	—
Ag-Cd	○	○	○	○	○	—
Ag-Ni	○	○	○	—	—	—
Ag-CdO	○	○	○	—	—	—
Ag	○	○	○	○	○	○
Au	—	—	○	—	○	—

表 12.7-37 日本田中贵金属株式会社微异型复合材料尺寸精度 mm

总厚度	公差	
	厚度	宽度
<0.1	—	±0.05
0.1～<0.3	±0.005	±0.1
0.3～<0.8	±0.01	±0.15
0.8～<1.5	±0.02	±0.2

表 12.7-38 日本田中贵金属株式会社微异型复合材料尺寸精度 mm

复层厚度	公差
<0.05 0.05～<0.1	±0.01 ±0.015
0.1～<0.3	±0.02
0.3～<0.5	±0.03
0.5～0.8	±0.05

表 12.7-39 日本田中贵金属株式会社贵金属合金复合铆钉触点

合金	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电导率 /%IACS
Au	19.3	20	71
Pt	21.45	40	17
Pd	12.0	40	17
Pd10Ru	12.0	180～280	4
Ag	10.5	25	106
Ag10Pd	10.7	80	30
Ag20Pd	10.8	85	17
Ag30Pd	10.9	90	12.0
Ag40Pd	11.1	95	7.7
Ag50Pd	11.2	100	5.5
Ag0.2Ni	10.5	40	106
Ag10Ni	10.3	65	91
Ag15Ni	10.3	73	88
Ag20Ni	10.2	80	83
Ag10Cu	10.3	82	86
Ag20Cu	10.2	85	82
Ag24.5Cu0.5Ni	10.1	115	68
Ag40Cu	9.8	95	82

表 12.7-40 日本田中贵金属株式会社 Ag-MeO 复合铆钉触点

系列	名称	成分 /%	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电导率 /%IACS
FE	FE130 FE160	90.7Ag-SnO_2 89.9Ag-SnO_2	10.0 10.0	120 130	73 70
SIE	SIE-14B SIE-18B SIE-19B	89.9Ag-$SnO_2In_2O_3+\alpha$ 87.5Ag-$SnO_2In_2O_3+\alpha$ 86.3Ag-$SnO_2In_2O_3+\alpha$	10.0 9.9 9.9	90 100 100	75 70 70
SBE	SBE-13 SBE-17	89.9Ag-$SnO_2+\beta$ 87.4Ag-$SnO_2+\beta$	10.0 9.9	90 115	80 70
GX	GX-1 GX-2X GX-3 GX-7 GX-10 GX-30	83.5Ag-$CdOSnO_2+\alpha$ 81.7Ag-$CdOSnO_2+\alpha$ 81.7Ag-$CdOSnO_2+\alpha$ 84.5Ag-$CdOSnO_2+\beta$ 80.3Ag-$CdOSnO_2+\gamma$ 78.1Ag-$CdOSnO_2+\gamma$	10.0 9.9 9.9 10.0 9.9 9.9	95 100 100 110 100 110	55~65 45 min 50~60 50 min 45 min 45 min

表 12.7-41 国外电触点所用贵金属的性能

合金	固相线温度 /℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度[①] HR	抗拉强度[①] /MPa	伸长率[①] /%	电导率 /%IACS
Ag	960	10.51	75	310	5	104
99.55Ag-0.25Mg-0.2Ni	—	10.34	77	345	6	70
99.47Ag-0.18Mg-0.2Ni-0.15Cu	—	10.38	84	—	—	75
Ag-1Pd	—	10.14	76	324	3	79
Ag-3Pd	977	10.53	77	331	3	58
Ag-3Pt	982	10.17	77	324	3	45
Ag-10Au	971	10.34	76	317	3	40
Ag-7.5Cu	821	11.03	81	455	5	88
Ag-10Cu	777	10.31	83	517	4	85
Ag-10Pd	999	10.57	80	365	3	27
Ag-5.5Cd-0.2Ni-7.5Cu	—	10.10	85	517	3	43
Ag-15Cd	877	10.17	83	400	5	35
Ag-22.6Cd-0.4Ni	—	10.31	85	469	4	31
Ag-24.5Cu-0.5Ni	—	10.00	85	552	4	75
Ag-28Cu	777	9.95	85	552	5	84
Ag-23Pd-12Cu-5Ni	—	10.51	93	758	3	11
Au	1 085	19.36	65	—	—	74
Au-10 Cu	932	17.18	91	705	—	16
Au-25Ag	1 029	15.96	77	—	—	17
Au-14Cu-8.5Pt-4Ag-1Zn	954	16.11	96	—	—	10
Au-26.2Ag-1.8Ni	—	15.56	81	345	—	14
Au-5Ag-9Pt-15Cu	—	16.02	75	1 170	—	8
Au-25Ag-6Pt	1 029	15.92	84	415	—	10
Au-50Ag	—	13.59	—	—	—	—
Pt	1 770	21.45	73	241	35	15
Pt-5Ru	1 775	20.57	89	793	18	5
Pt-8Ru	—	20.27	91	896	15	4

续表 12.7-41

合金	固相线温度 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度[1] HR	抗拉强度[1] /MPa	伸长率[1] /%	电导率 /%IACS
Pt-11Ru	1815	19.96	96	1 034	12	4
Pt-14Ru	1 843	19.06	99	1 172	10	3
Pt-10Ir	—	21.52	92	620	12	7
Pt-15Ir	1 780	21.52	95	827	12	6
Pt-20Ir	1 787	21.63	97	1 000	12	5
Pt-25Ir	1 819	21.68	98	1 172	10	5
Pt-35Ir	1 899	21.30	99	1 344	8	4
Pt-18.4Pd-8.2Ru	—	17.77	92	862	12	4
Pd	1 554	12.17	78	324	28	16
Pd-5Ru	1 593	12.00	89	517	15	8
Pd-11Ru	1649	12.03	92	689	13	6
Pd-26Ag-2Ni	1 382	11.52	90	689	13	4
Pd-40Ag	1 338	11.30	91	689	28	4
Pd-40Cu	1 199	10.67	92	1331	20	8
Pd-9.5Pt-9Au-14Cu-32.5Ag	1 085	11.63	94	1 034	18	5

① 轻负荷≤1.5～2 A，中等负荷 2～5 A，重负荷 5～20 A，超重负荷≥20 A。

表 12.7-42　UNS 系统贵金属的名称及参考规范

UNS	ASTM	成分/%
P00691	B522（Ⅰ）	(68.0～70.0) Au-(23.5～26.5) Ag-(5.0～7.0) Pt
P00692	B522（Ⅱ）	(68.5～69.5) Au-(24.5～25.5) Ag-(5.5～6.5) Pt-0.01.Smax
P00710	B541	(70.5～72.5) Au-(4.0～5.0) Ag-(13.5～15.5) Cu-(8.0～9.0) Pt-(0.7～1.3) Zn
P00750	B477	(74.2～75.8) Au-(21.4～22.6) Ag-(2.6～3.4) Ni
P00901	B596	(89.0～91.0) Au-(9.0～11.0) Cu
P03350	B540	(34.0～36.0) Pd-(29.0～31.0) Ag-(9.5～10.5) Au-(13.5～14.5) Cu-(9.5～10.5) Pt-(0.6～1.2) Zn
P03440	B563	(43.0～45.0) Pd-(37.0～39.0) Ag-(15.5～16.5) Cu-(0.8～1.2) Ni-(0.8～1.2) Pt

表 12.7-43　俄罗斯的贵金属电触点材料

金及其合金

合金牌号	熔点 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 HV（退火态）	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10⁻³K⁻¹
ZI999.9	1 064	19.3	250	2.3	4.0
ZIN5	995	18.3	950	13.0	0.71
Au5Co	1 010	18.2	—	6.0	—
ZIPI-7	1 060	19.44	400	10.2	0.77
ZISr600-400	1 026	14.65	480	11.5	0.83
ZISr750-250	1 043	16.0	380	10.0	0.95
ZISrM583-80	878	13.24	—	11.5	—
ZISrM583-300	835	13.92	1 250	10.8	—
Au20Ag10Cu	986	15.05	1 140	14.0	0.45
Au40Pd30Ag	1 440	12.9	650	22.0	0.32

银及其合金

牌号	成分	熔点 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 HV（退火态）	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 /10⁻³K⁻¹
Sr999	Ag99.9	960.5	10.5	250	1.62	4.1
SrN-0.1	Ag0.1Ni0.15Cu	960	10.5	380	1.75	3.5

续表 12.7-43

银及其合金						
牌号	成分	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV (退火态)	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10^{-3}K^{-1}
—	Ag0.15Ni	960	10.5	370	1.8	3.5
—	Ag1.5Si	950	10.45	550	2.1	3.2
SrM960	Ag4Cu	880	10.4	430	1.8	3.5
SrM916	Ag8.4Cu	790	10.3	600	1.9	3.5
SrM900	Ag10Cu	779	10.26	640	1.9	3.5
SrPd20	Ag20Pd	1 070	10.79	300	10.2	0.75
—	Ag30Pd	1 175	10.94	350	15.0	0.24
PrPI12	Ag12Pt	970	11.23	1 150	12.0	—
SrK86-14	Ag14Cd	895	10.2	520	2.9	1.4
—	内氧化	—	10.1	700	2.3	—
SrKN75-24-1	Ag24.1Cd0.4Ni	840	9.99	650	7.3	2.0
SrKd22N1	Ag22Cd1Ni0.5Fe	840	9.8	700	7.0	2.0
SrMgN-99	Ag0.25Mg0.25Ni	960	10.5	—	2.4	3.5
SrMgN-99	内氧化	960	10.5	—	3.0	—
ZISrMN-2-97	Ag2Au0.3Mg0.2Ni	963	10.6	400	2.8	3.4
ZISrMN-2-97	内氧化	963	10.6	680	3.0	—
SrPM20-0.3	Ag20Pd0.3Mg	1 070	10.7	320	12.1	0.75
SrPM20-0.3	内氧化	1 070	10.7	820	13.0	—

铂及其合金						
牌号	熔点/℃	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV (退火态)	电阻率 /μΩ·cm	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
PI99.9	1 773	21.45	400	16.5	150	50
Rd99.9	1 966	12.4	550	4.5	560	15
Pd99.8	1 554	12.16	320	10.8	200	30
PLI-10	1 794	21.54	1 260	25.0	430	25
PLI-25	1 875	21.68	2 460	33.0	900	20
PIRu-10	1 780	19.95	1 900	43.0	450	28
PIRd-10	1 840	20.0	900	19.2	320	35
PIN-4.5	1 700	20.17	1 350	23.0	450	28
PdI-10	1 565	12.74	1 250	26.0	380	30
PdI-18	1 580	13.25	1 950	36.0	650	15
PdSr-20	1 425	11.79	500	30.0	380	35
PdSr-30	1 357	11.61	560	33.0	370	28
PdSr-40	1 330	11.44	610	35.0	350	25
PdSrK-35-5	1 350	11.32	1 920	40.8	650	19

粉末冶金触点材料					
牌号	成分 /%	密度 /g·cm^{-3}	电阻率 /μΩ·cm	DPHN /MPa	导热率 /W·m^{-1}K^{-1}
KMK-ACC	99.9Ag	10.2	1.9	500	—
KMK-A10m	Ag15CdO	9.9	2.8	1 050	305
KMK-A20m	Ag10CuO	9.8	2.4	750	—

续表 12.7-43

粉末冶金触点材料					
牌号	成分 /%	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	电阻率 /$\mu\Omega\cdot cm$	DPHN /MPa	导热率 /$W\cdot m^{-1}K^{-1}$
KMK-A30	Ag30Ni	9.8	3.0	760	255
KMK-A30m	Ag30Ni	9.9	2.9	1 050	210
KMK-A31	Ag40Ni	9.7	3.5	800	230
KMK-A31m	Ag40Ni	9.8	3.5	1 150	240
KMK-A41	Ag3C	9.3	2.6	500	—
KMK-A-40	Ag5C	8.7	3.7	400	420
KMK-A32	Ag29Ni3C	8.9	4.5	650	355
KMK-A33Mg	Ag29Ni2C	9.5	3.5	950	—
SV50N2	Ag50W2Ni	13.7	4.1	1 600	275
SV70N3	Ag70W3Ni	15.4	4.5	2 100	230

6 相关标准

6.1 中国国家标准（表 12.7-44）

表 12.7-44 中国国家标准

序号	标准名称	标准编号
1	贵金属及其合金牌号表示方法	GB/T 18035—2000
2	贵金属及其合金板、带材	GBn 64—1983
3	贵金属及其合金箔材	GBn 66—1989
4	贵金属及其合金线材	GBn 67—1983
5	贵金属及其合金复合带材	GB/T 15159—1994
6	银镍、银铁电触头技术条件	GB/T 5588—2002
7	贵金属及其合金铆钉型复合电触点材料	GB/T 11095—1989
8	合金内氧化法银金属氧化物电触头技术条件	GB/T 13397—1992
9	银石墨电触头技术条件	GB 12940—1991
10	铜钨及银钨电触头技术条件	GB/T 8320—1987
11	航空航天用贵金属及其合金管材	GJB 946—2003
12	航空航天用贵金属及其合金线材	GJB 947—2003
13	航空航天用贵金属及其合金板、带材	GJB 953—1990
14	航空发动机点火装置接点用 PtIr25 合金板材	GJB 945—2003

6.2 国外标准（表 12.7-45）

表 12.7-45 国外标准

标准号	标准名称
ASTM B 522—1990（1995）	Specification for Gold-Silver-Platinum Electrical Contact Alloy
ASTM B 540—1997	Specification for Palladium Electrical Contact Alloy
ASTM B 541—1995	Specification for Gold Electrical Contact Alloy
ASTM B 563—1995	Specification for Palladium-Silver-Copper Electrical Contact Alloy
ASTM B 596—1989（1999）	Specification for Gold-Copper Electrical Contact Material
ASTM B 617—1998	Specification for Coin Silver Electrical Contact Alloy
ASTM B 628—1998	Specification for Silver-Copper Eutectic Electrical Contect Alloy
ASTM B 631—1993（1998）	Specification for Silver-Tungsten Electrical Contact Alloy

续表 12.7-45

标准号	标准名称
ASTM B 662—1994	Specification for Silver-Molybdenum Electrical Contact Alloy
ASTM B 663—1994	Specification for Silver-Tungsten Carbide Electrical Contact Alloy
ASTM B 664—1990 (1995)	Specification for 80% Silver-20% Graphite Sliding Contact Material
ASTM B 683—1990 (1995)	Specification for Pure Palladium Electrical Contact Material
ASTM B 684—1997	Specification for Platinum—Iridium Electrical Contact Material
ASTM B 685—1990 (1995)	Specification for Palladium-Copper Electrical Contact Material
ASTM B 692—1990 (1995)	Specification for 75% Silver-25% Graphite Sliding Contact Material
ASTM B 693—1991 (1996)	Standard Specification for Silver-Nickel Electrical Contact Material
ASTM B 712—1993 (1999)	Guide for Determination of Sodium and Potassium for Silver-Cadmiun Oxide Contact Materia
ASTM B 731—1996	Specification for 60% Palladium-40% Silver Electrical Contact Material
ASTM B 742—1990 (1995)	Specification for Fine Silver Electrical Contact Fabricated Material
ASTM B 780—1998	Specification for 75% Silver, 24.5% Copper, 0.5% Nickel Electrical Contact Alloy
ASTM B 781—1993 (1999)	Specification for Silver-Cadmium Oxide Contact Material
ASTM B 844—1998	Specification for Silver-Tin Oxide Contact Material

编写：张永俐（昆明贵金属研究所）

第8章 贵金属电阻和测温材料

电阻材料属于导体材料中的一类，主要起通过电流、限流、控制电流及发热等作用。根据使用功能，可将其分为精密电阻材料、测温材料、电阻发热材料、电阻应变材料等种类。无论哪一种电阻材料，都需具有适当的电阻率和电阻温度系数、稳定的电学性能、抗氧化抗腐蚀，以及良好的加工性能和焊接性能。

1 贵金属的导电性质和电阻性质

1.1 贵金属的导电性质

根据能带理论，金属的导电率 σ 与单位体积内的电子数 n 及其移动性（具有一给定单位场强和电荷的载流子的平均速度）μ 有关，如式（12.8-1）所示

$$\sigma = en\mu \tag{12.8-1}$$

假设电子分布在一个球形费米面上，则可导出式（12.8-2）。

$$\sigma = ne^2\tau/m \tag{12.8-2}$$

式中，m 为电子质量；τ 为电子运动的弛豫时间。

在所有金属元素中，Ag具有最高导电率。贵金属的导电率随温度升高而降低（表12.8-1）。

表12.8-1 贵金属的导电率 10^{-8}S/m

T/K	Ag	Au	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
50	8.695	—	4.34	—	—	—	1.053	1.358
100	2.392	1.538	0.735	0.512	1.11	0.862	0.380	0.358
150	1.37	—	0.357	—	0.50	—	0.23	0.205
200	0.91	0.689	0.236	0.182	0.339	0.308	0.145	0.145
273	0.689	0.485	0.149	0.122	0.241	0.209	0.102	0.102
300	0.616	0.444	0.132	0.094	0.199	0.188	0.092	0.092
400	0.432	0.322	0.097	0.065	0.141	0.135	0.069	0.068
600	0.279	0.206	0.062	0.044	0.086	0.089	0.047	0.045
800	0.205	0.148	0.045	0.033	0.062	0.065	0.037	0.034
1 000	0.159	0.113	0.035	0.027	0.048	0.049	0.031	0.028
1 200	0.142	0.088	0.027	0.022	0.038	0.040	0.027	0.024
1 400	—	0.077	0.024	0.019	0.032	0.032	0.024	0.021
1 600	—	—	0.021	0.017	0.027	0.027	0.022	0.019
1 800	—	—	—	—	0.024	0.023	—	0.017
2 000	—	—	—	—	0.021	0.022	—	0.016
2 200	—	—	—	—	—	0.018	—	—

1.2 贵金属的电阻性质

1.2.1 电阻率

电阻率 ρ 是在一个近似各向同性而均匀的介质中导电率 σ 的倒数，定义为

$$\rho = RA/L \tag{12.8-3}$$

式中，A 和 L 分别为测量电阻时截取试样的横截面积和长度；R 为截取金属材料试样的电阻。贵金属的室温电阻率列于表12.8-2。8个贵金属元素电阻率增大的顺序与其费米能级在状态密度曲线（DOS）中的位置有关。贵金属及其合金的电阻率受温度及合金元素的影响。

1）温度对贵金属及其合金电阻率的影响 贵金属及其合金的电阻率受温度影响，随温度升高而增大（表12.8-3，图12.8-1～图12.8-5）。在实际测量中，电阻率与温度的关系可以式（12.8-4）表示。

$$\rho_T = \rho_0\ (1 + \alpha_T + \beta_T{}^2 + \gamma_T{}^3 + \cdots) \tag{12.8-4}$$

式中，ρ_T 和 ρ_0 分别表示金属材料在 T℃和0℃时的电阻率；α、β、γ、…分别是一次项、二次项、三次项、…的比例常数。

表12.8-2 贵金属的室温电阻率 μΩ·cm

元素	电阻率 ρ
Ag	1.61
Au	2.20
Rh	4.78
Ir	5.07
Ru	7.37
Os	9.13
Pt	10.42
Pd	10.55

表12.8-3 不同温度下贵金属的电阻率 μΩ·cm

T/K	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru（多晶）	Os（多晶）
50	0.115	—	0.25	0.736	—	—	0.23	—
81	0.304	0.490 4	2.013	2.090	—	—	—	—
100	0.418	—	2.634	2.795	0.91	1.16	1.36	1.95
150	0.728	—	4.811	4.869	—	—	2.80	—
195	1.03	1.439 2	—	6.729	—	—	—	—
200	1.04	—	6.887	6.884	2.95	3.25	4.30	5.49
250	1.328	1.95	8.881	8.861	3.95	—	5.95	—
273	1.465	2.062	9.765	9.765	4.15	4.77	6.69	8.14
300	1.622	2.45	10.804	10.81	5.01	5.33	7.55	10.59
400	2.31	3.10	14.46	14.60	7.10	7.39	10.3	15.3
600	3.58	4.85	21.09	21.85	11.50	11.2	16.2	22.6
800	4.87	6.75	26.89	28.70	16.0	15.2	22.1	30.2
1 000	6.27	8.85	31.92	35.10	20.8	20.1	28.3	37.5
1 200	—	11.35	36.21	40.89	26.0	25.1	37.6	45.1
1 400	—	—	40.4	46.69	—	31.0	41.2	52.1
1 600	—	—	45.0	51.80	31.1	37.0	47.6	58.5
1 800	—	—	—	56.52	36.0	42.7	—	—
2 000	—	—	—	—	42.0	48.3	—	—
2 200	—	—	—	—	48.0	54.4	—	—
2400	—	—	—	—	—	60.2	—	—



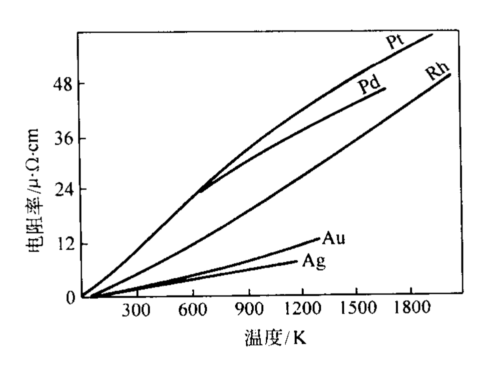


图 12.8-1 温度对 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 电阻率的影响

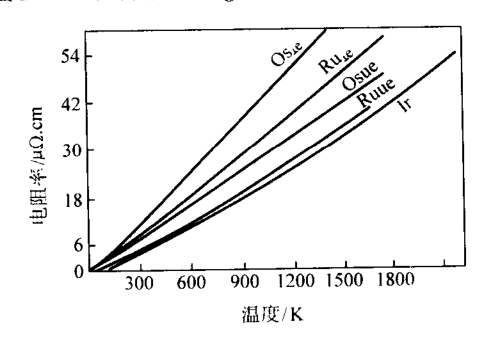


图 12.8-2 温度对 Ir、Ru、Os 电阻率的影响

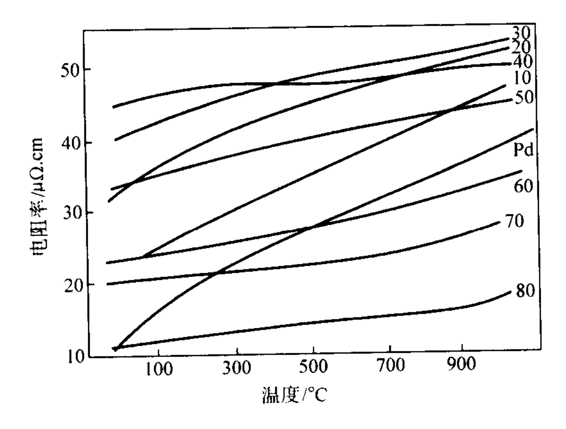


图 12.8-3 温度对 Pd-Ag 合金电阻率的影响

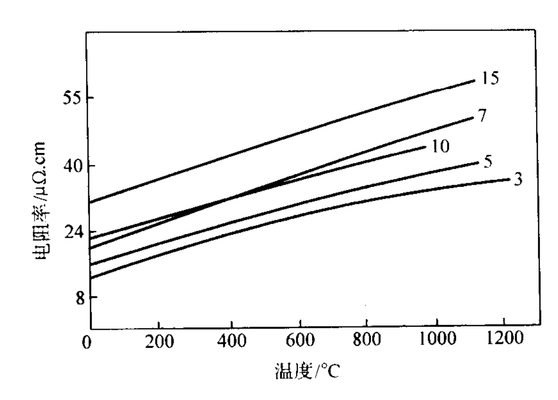


图 12.8-4 温度对 Pd-Rh 合金电阻率的影响

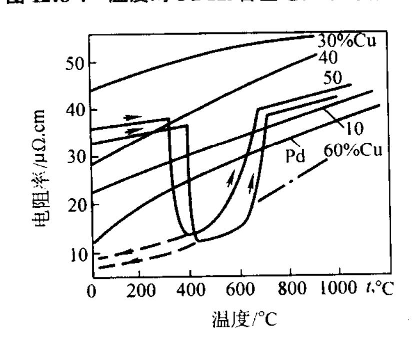


图 12.8-5 温度对 Pd-Cu 合金电阻率的影响

2) 合金元素对贵金属电阻率的影响 当纯金属中引入杂质元素时，电阻率如式（12.8-5）所示

$$\rho = \rho_T + \rho_i \tag{12.8-5}$$

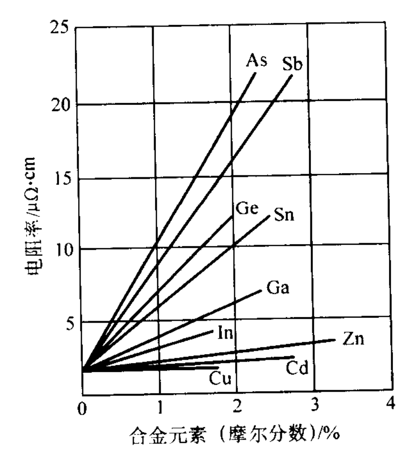
式中，ρ_T 为与温度有关的电阻率；ρ_i 为杂质产生的附加电阻率。贵金属的电阻率受合金元素的影响，在通常情况下，随添加元素浓度的增加而增大（图 12.8-6～图 12.8-8，及图 12.3-1、图 12.7-32、图 12.4-6）。在连续固溶体合金中，添加元素的浓度为 50%时，合金的电阻率达到最大值。

1.2.2 电阻温度系数

贵金属的电阻随温度变化，符合式（12.8-6）所示关系

$$R_T = R_0 (1 + \alpha T) \tag{12.8-6}$$

式中，R_T、R_0 分别为在 T℃和 0℃时金属的电阻值；α 为电阻温度系数。



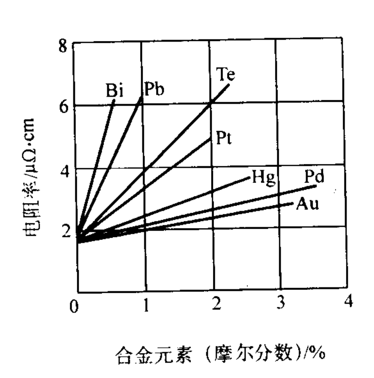
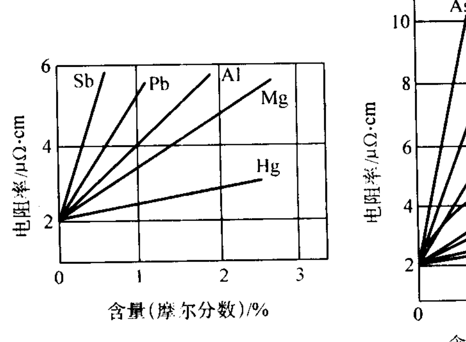


图 12.8-6 合金元素对 Ag 电阻率的影响



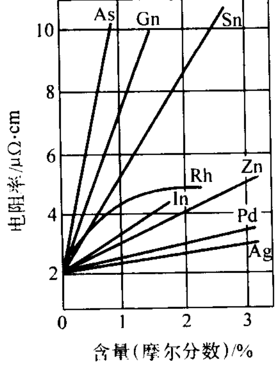


图 12.8-7　合金元素对 Au 电阻率的影响

电阻和电阻率随温度梯度的变化分别称为电阻温度系数 α_R 和电阻率温度系数 α_ρ，分别定义为

$$\alpha_R = 1/R\mathrm{d}R/\mathrm{d}T \tag{12.8-7}$$

$$\alpha_\rho = 1/\rho\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T \tag{12.8-8}$$

若忽略金属材料尺寸变化受温度影响的因素，则 $\alpha_R \approx \alpha_\rho$。工程上所说的电阻温度系数通常指 α_R。贵金属的电阻温度系数可用式（12.8-9）进行计算。合金元素对金电阻温度系数的影响示于图 12.8-9。

$$\alpha_{R-R0} = (R_R - R_{R0})/R_{R0} \times 1/(T - T_0) \tag{12.8-9}$$

式中，α_{R-R0}为温度为 $T \sim T_0$ 之间的电阻温度系数；R_{R0}为温度为 T_0 时的电阻；R_R 为温度为 T 时的电阻。

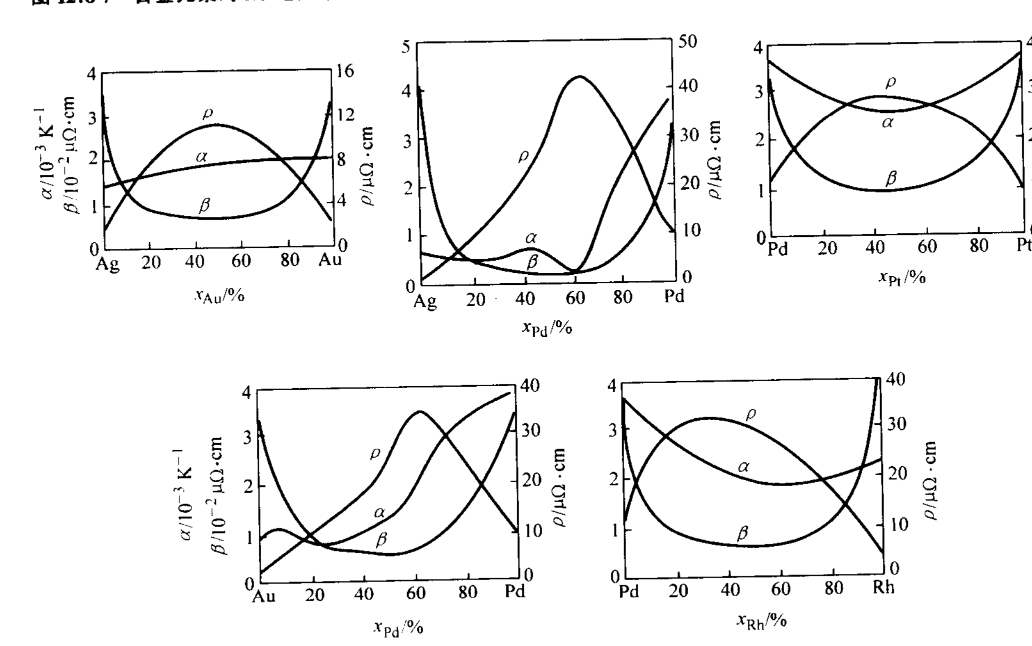


图 12.8-8　合金元素对 Au、Pt、Rh、Pd 电阻率的影响

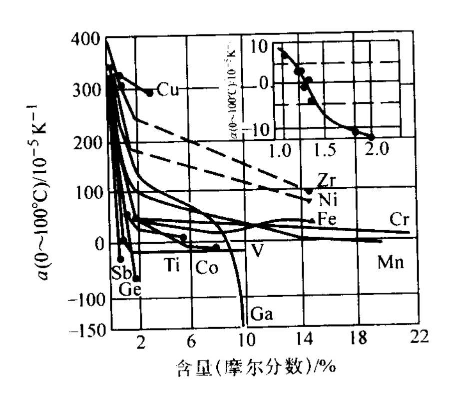


图 12.8-9　合金元素对金电阻温度系数的影响

2　贵金属电阻合金材料

仪器仪表中的电阻，按照允许误差，可以分为两类，其一是精密仪表中所用的电阻，总误差远远小于 1%，主要用金属材料制成，称为电阻合金；其二是精确度要求不高的电阻，多数用碳制成，称为碳电阻。电阻合金又包括两种类型，一类用于仪表和控制设备，以测量和调节电特性，通常称为电阻合金；另一类用于电炉和耗电器具，以产生热量，通常称为加热合金。对电阻合金，要求具有高而稳定的电阻值（10～150 μΩ.cm），其电阻受外界因素影响很小或近似常数，电阻温度系数低（最好是接近于 0），对铜热电势低，线胀系数小，抗腐蚀抗氧化性能良好，以及力学性能、工艺性能和焊接性能良好。对加热合金，要求具有高熔点、高电阻率、可以重现的电阻温度系数，以及在使用条件下良好的抗氧化抗污染能力。

2.1　影响精密电阻合金电阻稳定性的因素

精密电阻合金材料是利用材料的电阻随外界因素变化很小或近似为常数的特性制作的精密仪表用电阻材料，包括绕线精密电阻、电位器、镇流电阻和基准电阻等。影响精密电阻合金电阻稳定性的主要因素如下。

1）材料中的残余应力　当材料中发生应力弛豫时线圈的电阻值发生变化，其变化速率随残余应力水平而增加。

2）合金的金属学不稳定性　若合金在使用过程中发生与时间和/或温度有关的冶金变化，如第二相析出等，将使合金的性能发生变化，因此，几乎所有电阻合金都是单相固溶体合金。

3）合金的腐蚀和氧化。

2.2　贵金属系列电阻合金

2.2.1　铂基合金

铂基合金具有优异的抗氧化和耐腐蚀性能，制作的电阻

元件接触电阻小而稳定、噪声电平低、硬度高、使用寿命长、易加工。缺点是在有机蒸气作用下容易生成不导电的“褐粉”，使接触电阻升高。通常在铂基合金中添加金、银等合金元素，以提高其抗污染的能力。

2.2.2 钯基合金

钯基合金的抗氧化和耐腐蚀性稍低于铂，但电阻率高、电阻温度系数低。为了改善其电阻性能，通常加入银、钨等合金元素。Pd-40Ag合金具有稳定的电阻率、低的电阻温度系数、低的接触电阻和噪声电平，广泛用作精密电阻材料。Pd-W合金电阻率高、电阻温度系数低、强度高、耐蚀性好，是极具前途的贵金属精密电阻合金材料。

2.2.3 金基合金

金基合金，如Au-Ni、Au-Ni-Cr、Au-Pd-Cr（Mo、Fe等）、Au-Ag-Cu-Mn等合金具有良好的抗氧化和耐腐蚀性以及优异的抗有机蒸气污染的能力、接触电阻低、噪声电平低，是性能优良的电位计绕组材料，其中，Au-50Pd-11Fe-1Al是电阻率最高的合金。

2.2.4 银基合金

银基合金对有机蒸气呈惰性、对铜热电势低、电阻温度系数低，但抗硫化性差，在含硫气氛中容易被硫化，表面发黑，导致接触电阻增大，噪声电平上升。银基合金强度硬度低，因而使用受到限制。目前获得实用的主要是Ag-Mn、Ag-Mn-Sn等系列合金。

2.3 精密电位计用贵金属材料

2.3.1 绕阻材料

精密电位计主要用于工业测量设备和控制技术。其中的机械电位计由绕线电阻（即绕组，由直径为0.02～0.12 mm的丝材绕制而成）和在其上滑动的电刷构成。工作时绕组的工作面裸露，与电刷保持良好的接触。电位计绕组材料分为低阻合金和高阻合金两类，低阻合金主要是Ag基和Au基合金，电阻率为2～20 μΩ·cm；高阻合金的电阻率 > 100 μΩ·cm，主要是性能改良的Ni-Cr合金。为了满足国防军工高可靠性的要求，常用Pt、Pd、Au、Ag为基的合金制作精密电位计绕组，其电阻率为1.2～2.3 μΩ·m。

对精密电位计绕阻材料，要求电阻率稳定、电阻温度系数低、对铜热电势低、抗腐蚀、强度高延性好、易于焊接。材料在加工硬化后通常需进行热处理，以保持稳定的电阻性能。贵金属电位计绕组材料的性能列于表12.8-4。

表12.8-4 贵金属电位计绕组材料的性能

合金	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 (0～100℃) /$10^{-4}K^{-1}$	对铜热电势 /$\mu V\cdot K^{-1}$	抗拉强度/MPa	
				退火态	加工态
Au-2.1Cr	33	0.01	0.007	—	—
Au-5Cr	33	1.0	-8	27	38
Au-（2～3）Co	35	-0.01	0.045	—	—
Au-5Ni	14	7.1	—	—	—
Au-20Pt	20	4.3	-13.0	—	—
Au-3Pd	22	3.85	-38	—	—
Au-50Pd	28	5.0	—	—	—
Au-5.3Mn	41.6	0.993	-12.9	—	—
Au-5Ni-1Cr	24～26	3.5	—	35～40	75～85
Au-5Ni-2Cr	40～42	1.1	0.026 6	40～45	80～85
Au-7Ni-1Cr	24～26	3.2	—	50	90～100
Au-20Ni-5Cr	57～67	102	—	—	130～150
Au-5Ni-1.5Fe	42	3.3	—	—	—
Au-5Ni-0.6Cr-0.5Gd	22～24	3.7	—	52～57	85～95
Au-10Ni-3Cr-2Sn	59～64	45	—	—	115～130
Au-2.1Cr-3.5Pd	36.9	-0.264	-8.75	—	—
Au-2.1Cr9-Pd	38.7	-0.296	-9.62	—	—
Au-2.1Cr-2Pt	34.7	0.8	-8.33	—	—
Au-2.1Cr-6Pt	25.6	1.89	-7.32	—	—
Au-2.1Cr-0.25Co	39.8	0.192	-14.3	—	—
Au-2.1Cr-0.5Co	44.7	0.345	-18.7	—	—
Au-4.2Cr-0.4Co	57	-0.349	-13.85	—	—
Au-5.3Mn-1Cr	55.9	-0.049	-2.88	—	—
Au-7.5Ni-1.5Cu	18～19	6.1	—	55	95
Au-10Ni-15Cu	28	3～4	3.7	85	135
Au-5Ni-1.5Fe-0.5Zr	44～46	2.5～2.7	-15～22	—	80～95

续表 12.8-4

合金	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 (0～100℃) /$10^{-4}K^{-1}$	对铜热电势 /μV·K^{-1}	抗拉强度/MPa	
				退火态	加工态
Au-35Ag-5Cu	12	0.686	—	39	70
Au-20Ag-30Cu	12	—	—	65	98
Au-30Ag-7Cu-3Ni	13	—	—	70～75	100～104
Au-22Ag-1Cu-3Ni	12	—	—	70～76	100～106
Au-33.5Ag-3Cu-3Mn-（0.5Gd）	25	1.6～1.9	-0.001 4～0.001 9	50	85
Au-40Pd-5Mo	77.5	1.3	—	69	110
Au-45Pd-5Mo	100	1.2	-0.19	100	—
Au-63Pd-10Mo	95.2	2.6	—	—	—
Au-48Pd-3.5Mo	67.5	—	—	—	—
Au-36Pd-10Fe	175	—	—	77.7	—
Au-37Pd-8Fe	152.5	—	—	84	—
Au-40.5Pd-10Fe	183.3	—	—	—	—
Au-48Pd-10Fe	160～167	0.2	<1	90	130～140
Au-50Pd-10Fe	158	-0.1	—	—	—
Au－30Pd-3.5Fe-0.7Al	85	—	—	—	—
Au-30Pd-3.5Fe-1Al	90	—	—	—	—
Au-30Pd-3.5Fe-1.2Al	89	—	—	—	—
Au-29.5Pd-7.5Fe-1Al	130	—	—	—	—
Au-34.5Pd-6.5Fe-1Al	160	—	—	—	—
Au-42Pd-10Fe-1Al	190	—	—	—	—
Au-45Pd-9.5Fe-1Al	205	—	—	—	—
Au-50Pd-11Fe-1Al	210～230	0	—	95	130～140
Au-55Pd-14Fe-1Al	194	—	—	—	—
Au-58Pd-11Fe-1Al	205	—	—	—	—
Au-72.5Pd-6.5Fe-1Al	75	—	—	—	—
Au-48Pd-3Mo-1Al	67.5	—	—	—	145,172(时效态)
Au-47Pd-5Mo-2Al	85	62.8	-6.97	—	180,252(时效态)
Au-13.55Pd-3.55Fe-1.52Ti	124	0.4	—	—	—
Au-30.61Pd-4.01Fe-1.72Ti	162	0.2	—	—	—
Au-44.7Pd-9.4Fe-1.1Ca	188	—	—	—	—
Au-36.2Pd-6.4Fe-1.5Ca	139	—	—	—	—
Au-33.3Pd-5.6Fe-2Ca	121	—	—	—	—
Au-35.6Pd-6.3Fe-1In	119	—	—	—	—
Au-35.6Pd-6.3Fe-2In	132	—	—	—	—
Au-15Pd-15Ni-5Cu	200	0.3	—	—	—
Au-25Ni-10Cr-0.2Mn	92	0.1	—	—	—
Au-20Ni-10Cr-0.2Mn	102.5	<0.3	—	—	—
Au-24Ni-6Cr-0.2Mn	75.2	<0.3	—	—	—
Au-30Ni-12Cr-0.2Mn	103.5	<0.3	—	—	—
Au-15Ni-6Cr-0.2Mn	81.6	<0.3	—	—	—
Au-2.5Fe-2.5Mn-2Ni-1V	68	1.9	—	—	—

续表 12.8-4

合金	电阻率 /μΩ·cm	电阻温度系数 (0~100℃) /$10^{-4}K^{-1}$	对铜热电势 /μV·K^{-1}	抗拉强度/MPa	
				退火态	加工态
Pt-10Ir	24.5	13	0.55	38	65
Pt-20Ir	32	8.5	0.61	70	165
Pt-25Ir	31.5	5	—	—	180
Pt-10Ru	42	4.7	0.14	58	105
Pt-10Rh	19	17	-0.1	28	55
Pt-15Rh-5Ru	31	7	0.03	101	173
Pt-10Rh-5Au	20	11	-0.38	63	142
Pt-8Ni	29	15	—	64	113
Pt-2.5Cu	29	0.11	—	—	40
Pt-3Cu	34	7.7	—	36	65
Pt-8.5Cu	50	0.022	—	—	80
Pt-10Cu	65	0.60	—	50	105
Pt-20Cu	82.5	0.98	-0.67	60	140
Pt-5W	42.5	6.1	—	58	100
Pt-8W	62	2.8	0.71	94	150
Pt-5Mo	64	2.4	0.77	94	140
Pt-22.5Mo-7.5Re	11.2 (220℃)	0 (500 K)	—	—	—
Pt-37Pd-6Mo	66.5	2.1	—	—	—
Pt-37Pd-1W	64	2.4	—	—	—
Pt-34.6Pd-6.25Ta	63.2	2.4	—	—	—
Pd-30Ag	15	0.4	—	—	—
Pd-40Ag	42	0.3	-4.2	78	110
Pd-43Ag	40	0.4	—	—	—
Pd-31Ag	—	—	—	31	78
Pd-10Cu	65	—	—	52	103
Pd-15Cu	38	4.85	—	37	93
Pd-20Ni	32	—	—	48	95
Pd-10Mo	90	—	—	56	137
Pd-10W	38	—	—	51	100
Pd-16W	80	—	—	64	163
Pd-20W	110	0.6	—	64	164
Pd-25W	118	—	—	72	180
Pd-9V	150	-0.8	-0.56	79	140
Pd-10V	134	—	—	—	—
Pd-20V	107~118	—	—	—	64~84
Pd-5Ti	35	—	—	—	—
Pd-25Cr	98~100	—	—	—	—
Pd-16Re	50	—	—	—	—
Pd-8Ga	42	—	—	—	—
Pd-Fe	200	0.01~1	—	—	—
Pd-36Ag-4Cu	45	0.40	—	50	80

续表 12.8-4

合金	电阻率/μΩ·cm	电阻温度系数(0~100℃)/$10^{-4}K^{-1}$	对铜热电势/$μV·K^{-1}$	抗拉强度/MPa	
				退火态	加工态
Pd-65Ag-5Cu	15	4	—	45	85
Pd-9V-1Al	160	0.37	—	—	—
Pd-18Re-10Cr	95~102	—	—	—	—
Pd-Ag-Cu-Ni	—	—	—	—	—
Ag-8.8Mn	2.8	0	2.5	35	45
Ag-8.8Mn-2Sb	37.5	-0.3	-0.001 6	—	—
Ag-8.8Mn-3Sb	40	-0.32	-0.001 1	—	—
Ag-9Mn-1Sb	—	—	—	—	—
Ag-10Mn-8Sn	50	0	0.5	—	—
Ag-13Mn-9Sn	57	0	-0.1	45	52
Ag-13Mn-7Sn	46	0	0.2	57	67
Ag-8Mn-7Sn	43	—	-0.4	—	—

2.3.2 电刷材料

电位计的绕组材料需与配对的电刷材料匹配，以避免绕组和电刷的研磨磨损。电刷材料应抗电侵蚀、抗熔焊、易于加工，并有高导热导电性和高耐磨性。电刷材料一般为二元、三元或多元金合金，使用前经热处理得到时效硬化或有序转变，一些金合金还需经过一系列相转变。常用的合金有Au-C合金和Au-Ag-Cu合金。

绕组材料与电刷的匹配列于表12.8-5。

表 12.8-5 绕组材料与电刷的匹配

绕组材料	电刷材料
Pt-10Ir，Pt-8.5Cu	Pt-18Ir，Pt-5Ir
Pt2Cu	Pt-5Ni
Pt-20Cu	Au-Ag-Cu
Pd-40Ag	Pd-10Ir，Pt-18Ir，Pt-10Ir，Pt-5Ni
Pd-36Ag-4Cu	Pt-18Ir
Pt-(18.5~20)W	Au-30Ag-10Cu，Au-40Cu
Au-10Ni	Pt-25Ir
Au-5Ni-2Cr	Au-9Ni，Au-22.5Cu-2.5Ni-1Zn
Au-5.2Ni-2.8Cr-1Cu	Au-7.5Ni-0.5Cr-1Cu
Au-35Ag-5Cu	Au-9Ni
Au-33.5Ag-3Cu-3Mn	Au-9Ni，Au-35Ag-5Cu
Au-5Ni-1.5Fe-0.5Zr	Au-22.5Cu-2.5Ni-1Zn
Ag-9Mn-1Sb	Au-20Ag，Au-30Ag-10Cu

2.3.3 国外使用的贵金属电位计绕组及电刷材料

俄罗斯的电位计绕组及电刷材料列于表12.8-6和表12.8-7。

表 12.8-6 俄罗斯的电位计绕组材料

材料牌号	电阻率/μΩ·m(加工态/退火态)	抗拉强度/MPa(加工态/退火态)	伸长率[①]/%	电阻温度系数[①]/$10^{-3}K^{-1}$
ZI91	—/0.188	(960~1100)/540	20~30	—
ZIKh-0.5	—/0.23~0.26	(920~1 100)/(560~500)	20~28	—
ZIKh2.8	—/0.51~0.53	(920~1 300)/(570~500)	20~28	—
ZIM800	—/0.041~0.137	(800~1 040)/550	22	—
PII-10	—/0.24	(550~750)/(300~400)	5	1.3
PII-20	—/0.32	(950~1 150)/(600~750)	—	0.9
PII-25	—/0.33	(1 000~1 250)/(700~850)	—	0.8
PIM-2.5	—/0.30	(600~900)/(400~550)	—	1.0
PIM-8.5	—/0.56	(900~1 300)/(500~650)	—	0.4
PIN-4.5	—/0.22	(900~1 300)/(500~650)	—	2.1
Pd40Sr	—/0.42	(750~1 000)/(350~450)	35	0.03
PdSrM	—/0.42	(800~1 100)/(500~600)	—	—

续表 12.8-6

材料牌号	电阻率/μΩ·m（加工态/退火态）	抗拉强度/MPa（加工态/退火态）	伸长率[1] /%	电阻温度系数[1] $/10^{-3}K^{-1}$
PdVID-78	0.94/1.10	1 266/970	23	0.058
PdVT-1	1.00/1.15	1 690/980	26	0.062
PdVN-2	1.07/1.22	1 720/970	24	0.073
PdVT-2	1.09/1.22	1 840/1 070	23	0.065

① 退火态。

表 12.8-7 电位计绕组与电刷材料的匹配

滑环（直径 1 cm）	电刷	接触压力 /N	滑环速度 $/r \cdot min^{-1}$	电刷有效长度 /m	磨损量 $/10^{-9}g \cdot r^{-1}$	摩损种类
SrId10	SrId3	0.25	10	36	—	黏附
SrNM2-20	Sr999	0.22	10	45	—	氧化
SrNM2-20	SrM30	0.15	10	27	—	黏附
APdS70	PdV20	0.25	60	170	8	黏附
APdNS70	ASDsM98-2	0.25	10	56	2	氧化
ASPd317	ASDsM95-5	0.25	10	56	1	氧化
PdV20	ZIM800	0.25	10～60	170	1	氧化
PdV20	PdVR10	0.3	10	12	—	黏附
PdZIRu1-8	ZIMId4	0.29	10	36	7	混合型磨损
PdSrB0.08	ZISrM583	0.25	10	113	2	氧化
PdVId86	ZIM800	0.25	10	56	5	氧化
PII25	SrMBO2	0.26	10	36	2.6	氧化
PIN4.5	ApdNS70	0.25	10～60	190	1.5	氧化
PIN4.5	PdI18	0.25	60	36	25	黏附
ZIKh0.5	ZIM800	0.25	10	170	0.7	氧化
ZIKh0.5	ZIM800	0.25	60	120	1	氧化
ZIKh0.5	ZIP12	0.25	10	56	2.5	氧化
ZIKh0.5	ZIId5	0.29	10	56	1	氧化
ZIKh0.5	ZIG12	0.29	10	56	2.5	氧化
ZIKh0.5	ZIMSrPIPdTSI	0.06	10	113	0.18	氧化
ZIP12	ZIMSrPIPdTSI	0.06	10	113	0.75	氧化
ZIP12	PISrZIPdMTSI	0.06	10	113	0.5	氧化
ZISr10	ZIP12	0.25	10	56	6	氧化
ZISr10	ZIM800	0.25	10	56	25	氧化
ZISr10	ZIMSrPIPddTSI	0.1	10	113	0.6	氧化

2.4 贵金属电阻加热合金

指利用电热能量转换现象制备的电阻发热材料，最常用的工业炉电阻加热合金是 Ni-Cr 合金。实验室高温电阻炉常用 Pt 和 Pt-Rh（10%～20% Rh）丝制作发热体元件，在大气中使用温度为 1 200～1 600℃，其主要性能列于表 12.8-8。

表 12.8-8 贵金属电阻加热合金的主要性能

材料	电阻率 /μΩ·cm	电阻变化（从 20℃至 t℃）/%				线胀系数 $/10^{-6}K^{-1}$（从 20℃至 t℃）			抗拉强度 /MPa	最高炉温 /℃
		260℃	540℃	815℃	1 095℃	100℃	540℃	815℃		
Pt	105	85	178	257	305	9.0	9.7	10.1	345	1 500

3　贵金属测温材料

贵金属测温材料包括贵金属热电偶和铂电阻温度计用材料。

3.1　贵金属热电偶材料

3.1.1　贵金属的热电性能

热电势是贵金属重要的电学性能之一。贵金属的热电势是指将两种不同的贵金属丝 A 和 B 连接成一个回路，且两个接点处于 T_1 和 T_2 不同温度时，回路中产生的由温差引起的电势 $E\ (AB)_{12}$（即热电势 e.m.f.）。这一由回路中两个接点的温差引起热电势的现象称为塞贝克效应（Seebeck Effect）。产生的热电势值如式（12.8-10）所示

$$E\ (AB)_{12} = W_{AB}\Delta T \qquad (12.8\text{-}10)$$

式中，ΔT 为两个接点的温差；$W_{AB} = (W_A - W_B)$，W_{AB} 为塞贝克(Seebeck)系数，表示由 A、B 组成的热电偶的灵敏度；W_A、W_B 为金属 A、B 的绝对热电势率。由式（12.8-10）可见，$E\ (AB)_{12}$ 只与 A 和 B 两种材料的性能及两个接点的温度差 ΔT 有关。A、B 接点之间的电压降如式（12.8-11）所示。

$$V_{AB} = E\ (AB) = E_A - E_B = I\ (R_A + R_B + R_S) \qquad (12.8\text{-}11)$$

式中，R_A、R_B 分别为热电元件 A、B 的电阻；R_S 为与热电元件串联以将热电元件电阻的影响减至最小的一个电阻器的电阻。

作为热电偶测温材料，应具有尽可能大的Seebeck系数，一般选 W_A 和 W_B 相差较大的材料作热电偶的两极；热电势与温度的关系尽可能呈线性且不随时间变化；在一定的温度范围和足够长的时间间隔内具有稳定的热电势、稳定而均匀的物理化学性能，以及良好的抗氧化耐腐蚀性和抗冲击性。制作热电偶的原料及丝材应具有高纯度和高质量。铂族金属在高温下具有稳定的热电势和稳定的物理化学性能，是制作高精度热电偶的重要材料。贵金属的热电势如图 12.8-10 所示，贵金属热电势与温度的关系列于表 12.8-9，钯和铂的绝对热电势率列于表 12.8-10。贵金属对铂的热电势示于图 12.8-11 和表 12.8-11。Pt-Rh 合金对 Pt 的热电势率与温度的关系示于图 12.8-12。

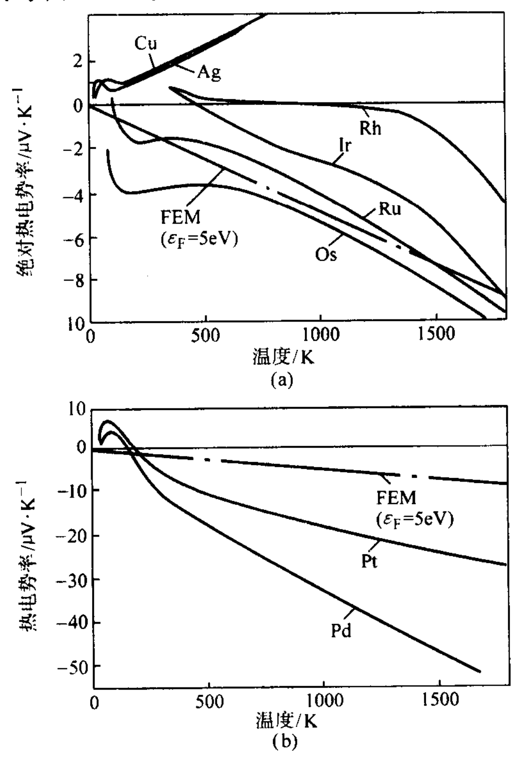


图 12.8-10　贵金属的热电势

表 12.8-9　贵金属热电势与温度的关系　μV·K^{-1}

T/K	Au	Ag	Pd	Pt	Ir	Rh	Ru	Os
10	+0.07	+0.34	+0.4	+0.6	-0.08	-0.19	—	—
20	+0.96	+0.85	+1.6	+2.3	-0.11	-0.33	—	—
30	+1.19	+1.17	+2.7	+3.95	-0.03	-0.24	—	—
40	+1.15	+1.19	+3.65	+5.0	+0.04	-0.18	—	—
50	+1.04	+1.15	+4.3	+5.8	+0.13	-0.11	—	—
60	+0.98	+1.06	+4.47	+5.9	+0.28	+0.11	—	—
70	+0.94	+0.96	+4.2	+5.8	+0.44	+0.35	—	—
80	+0.90	+0.89	+3.7	+5.5	+0.57	+0.54	+0.2	-2.2
100	+0.82	+0.73	+2.0	+4.29	+0.73	+0.78	0	-3.2
150	+1.02	+0.82	-1.63	+1.32	+0.77	+0.92	-1.1	-3.8
200	+1.34	+1.05	-8.5	-1.27	+0.64	+0.75	-1.5	-4.0
250	+1.70	+1.30	-8.91	-4.38	+0.46	+0.58	-1.5	-4.0
273	+1.79	+1.38	-9.00	-4.45	+0.35	+0.48	-1.5	-4.0
300	+1.94	+1.51	-9.99	-5.28	+0.32	+0.45	-1.5	-4.0
400	+2.46	+2.08	-13.00	-7.83	+0.20	+0.38	-1.6	-3.8
500	+2.86	+2.82	-16.03	-9.89	0	+0.30	-1.8	-3.7
600	+3.18	—	-19.06	-11.66	-0.6	+0.20	-2.1	-3.8
700	+3.43	+3.72	-22.09	-13.31	-1.1	0	-2.5	-4.0
800	+3.63	+4.72	-25.12	-14.88	-2.0	0	-3.0	-4.3
900	+3.77	+5.77	-28.15	-16.39	-2.1	-0.10	-3.5	-4.9
1 000	+3.85	+6.85	-31.18	-17.86	-2.3	-0.20	-4.2	-5.4
1 100	+3.88	+7.96	-34.21	-19.29	-2.5	-0.25	-4.7	-5.8
1 200	+3.86	+0.06	-37.24	-20.69	-2.8	-0.30	-5.4	-6.6
1 300	+3.78	+10.15	-40.27	-22.06	-3.2	-0.40	-6.1	-7.1
1 400	—	—	-43.30	-23.41	-3.7	-0.70	-7.0	-7.8
1 500	—	—	-46.32	-24.70	-4.6	-1.10	-7.6	-8.3
1 600	—	—	-49.36	-26.06	-5.5	-1.70	-8.3	-9.1
1 700	—	—	-52.39	-27.35	-7.2	-2.60	-8.9	-9.9

表 12.8-10　钯和铂的绝对热电势率　μV/℃

T/K	Pd	Pt
100	2.00	4.29
150	-1.63	1.32
200	-4.85	-1.27
273	-9.00	-4.45
300	-9.99	-5.28
373	-12.19	-7.14
400	-13.00	-7.83
500	-16.03	-9.89
600	-19.06	-11.66
700	-22.09	-13.31
800	-25.12	-14.88
900	-28.15	-16.39

续表 12.8-10

T/K	Pd	Pt
1 000	-31.18	-17.86
1 100	-34.21	-19.29
1 200	-37.24	-20.69
1 300	-40.27	-22.06
1 400	-43.30	-23.41
1 600	-49.36	-26.06
1 800	-55.42	-28.66
2 000	-61.48	-31.23

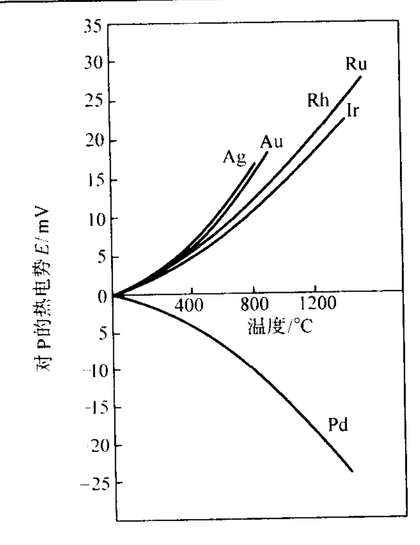


图 12.8-11 贵金属对铂的热电势

表 12.8-11 贵金属对铂的热电势 mV

T/℃	Ag	Au	Pd	Rh	Ir	Ru
-200	-0.21	-0.21	0.81	-0.20	-0.25	—
-100	-0.39	-0.39	0.48	-0.34	-0.35	—
0	0	0	0	0	0	0
100	0.74	0.78	-0.57	0.70	0.65	—
200	1.77	1.84	-1.23	1.61	1.49	—
300	3.05	3.14	-1.99	2.68	2.47	—
400	4.57	4.63	-2.82	3.91	3.55	3.867
500	6.36	6.29	-3.84	5.28	4.78	—
600	8.41	8.12	-5.03	6.77	6.10	6.737
700	10.75	10.13	-6.41	8.40	7.56	—
800	13.36	12.29	-7.98	10.16	9.12	10.097
900	16.20	14.61	-9.72	12.04	10.80	—
1 000	—	17.09	-11.63	14.05	12.59	13.951
1 100	—	—	-13.70	16.18	14.48	—
1 200	—	—	-15.89	18.42	16.47	18.317
1 300	—	—	-18.12	20.70	18.47	—
1 400	—	—	-20.41	23.00	20.48	22.991
1 500	—	—	-20.74	25.35	22.50	—
1 600	—	—	—	—	—	27.978

由表 12.8-9 和 12.8-11 可见，银和金的热电势为正值，铂族金属高温热电势为负值；摄氏 0℃以上钯对铂的热电势为负值，而其他贵金属对铂的热电势为正值，且随温度升高，热电势的绝对值增大。

杂质对铂和钯的热电势有明显影响，分别列于表 12.8-12 和表 12.8-13。

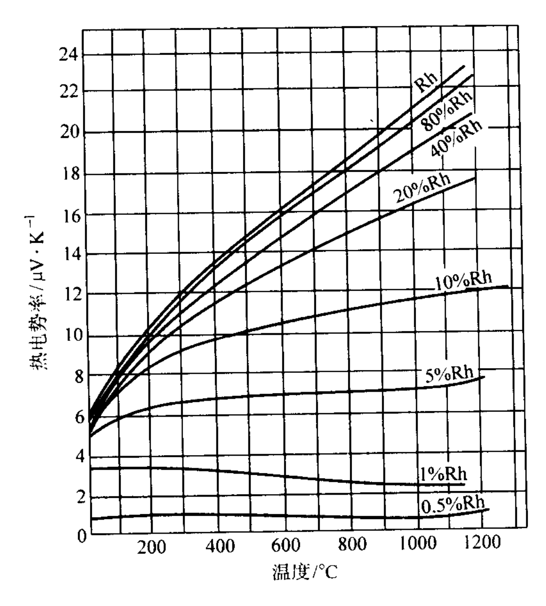


图 12.8-12 Pt-Rh 合金对 Pt 的热电势

表 12.8-12 杂质对铂热电势的影响

杂质元素		Si	Zn	Cu	Ag	Au	Pd	Ni	Rh	Ir	Ru	Fe
J /10 μV·K⁻¹	原子	9	6	5	1.2	-7	3.5	10	11	56	46	49
	质量	64	17	15	2.2	-7	6.4	13	21	56	88	171

注：J 为杂质元素每增加 1×10^{-6}（原子和质量），对原始电阻比 $W_0=1.392\,6$ 的铂丝引起热电势率的变化。

表 12.8-13 杂质对钯热电势的影响

杂质元素	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
J（原子）/10μV·K⁻¹	6	8	54	126	36	-14	-8	26	90	188

注：J 为杂质元素每增加 1×10^{-6}（原子），对原始电阻比 $W_0=1.392\,6$ 的铂丝引起热电势率的变化。

3.1.2 贵金属热电偶材料

热电偶温度计是使用最广泛的温度测量装置，贵金属热电偶材料包括高温热电偶材料和低温热电偶材料两类。

（1）高温热电偶材料

贵金属高温热电偶分为标准型和非标准型两类，主要由铂族金属及其合金，如 Pt、Rh、Pd 和 Ir 等制作，其性能列于表 12.8-14，使用性能列于表 12.8-15。用 Pt-Rh 合金与 Pt 配对成热电偶，可使合金对 Pt 的热电势增加，且温度越高增加的速度越快，如图 12.8-13 所示。Pt-Rh 热电偶热电势标准值列于表 12.8-16，其他贵金属高温热电偶热电势与温度的关系列于表 12.8-17。铂铑合金热电偶的热电特性示于图 12.8-14。随铑含量增加，热电势降低。

铂及铂合金热电偶不宜用于还原性气氛（C 和 H_2）中，因为这些气体溶解于铂，使热电势改变，并使热电偶丝变脆。在真空中，铂及其合金起着催化剂的作用，使陶瓷还原为金属，并进一步溶解于铂及其合金中。

表 12.8-14　贵金属高温热电偶材料的物理性能

性能		Pt	Pt-6Rh	Pt-10Rh	Pt-13Rh	Pt-20Rh	Pt-30Rh	Pt-40Rh
熔点/℃		1 769	1 823	1 853	1 863	1 903	1 933	1 953
密度/g·cm⁻³		21.4	20.7	20.0	19.64	18.8	17.8	16.8
抗拉强度/MPa	退火态	140	250	320	350	430	470	490
	硬态	290	430	560	730	900	1 160	1 310
伸长率/%		40	30	25	22	20	18	15
硬度 HV		40	65	75	80	90	102	120
电阻率/μΩ·cm		9.8	17	18.4	19.0	20	18	17.5
电阻温度系数（0~100℃）$/10^{-4}K^{-1}$		39.2	22.0	17.0	16.0	14.0	14.0	14.0

表 12.8-15　铂族金属热电偶的使用性能

性能		Platinel	Pt5Ir/Pd	Pt10Rh/Pt	Pt20Rh/Pt5Rh Pt30Rh/Pt6Rh	Pt40Rh/Pt20Rh	Ir60Rh/Ir
推荐温度范围/℃		0~1 300	0~1 450	0~1 600	500~1 700	1 000~1 850	1 800~2 200
热电势率 $/\mu V\cdot K^{-1}$	0℃	30	18	5	0	—	—
	150~1 000℃	40~45	—	—	—	—	—
	1 000℃	—	40	—	9	3	—
	1 300℃	32	47	—	—	—	—
	500~1 700℃	—	—	10~12	—	—	—
	1 400℃	—	—	—	—	—	7.5
	1 700℃	—	—	—	10（20/5），11.5（30/6）	—	—
	1 800℃	—	—	—	—	4.5	—
	2 000℃	—	—	—	—	—	-10.9
稳定性和重现性		好	好	<1 400℃优 1 400~1 600℃好	<1 500℃优 >1 500℃好	<1 500℃优 >1 500℃好	—
误差/℃		<300℃ 0.1 300~1 100℃ 1 >1 100℃ 2	同 Platinel	<300℃ 0.3 1 100~1 500℃ 1 1 500~1 700℃ 5	<1 100℃ 1 1 100~1 500℃ 2 1 500~1 700℃ 3	1 000~1 500℃ 2 1 500~1 850℃ 4	20
气氛		氧化性 中性 真空	氧化性		氧化性 中性 真空		中性

1）标准型贵金属高温热电偶　目前，以下3种贵金属高温热电偶已被标准化。

① S型热电偶（Pt-10Rh/Pt）——在0~100℃和1 000℃下其热电输出分别为6 μV/℃和11.5 μV/℃，主要用于1 000~1 400℃温度测量。根据 IPTS-68，S型热电偶用于630.74~1 064.43℃温度范围内插的标准测量器具。

② R型热电偶（Pt-13Rh/Pt）——其电势输出略高于S型热电偶，主要用于1 000~1 400℃温度测量。

③ B型热电偶（Pt30Rh/Pt6Rh）——在1 000℃和1 400℃下的温差电势分别为9.1 μV/℃和11.3 μV/℃，用于>1 400℃温度测量。与S型和R型热电偶相比，B型热电偶具有更高的高温强度；并且由于正极和负极都含有Rh，因而，由Rh的迁移对热电势的影响可以减至最小；在1 600℃下灵敏度为11.6 μV/℃。

为了改善Pt10Rh/Pt热电偶的热稳定性和使用寿命，新近开发了在Pt中添加微量Y的新型Pt10Rh/Pt热电偶。其热电势值列于表12.8-18。

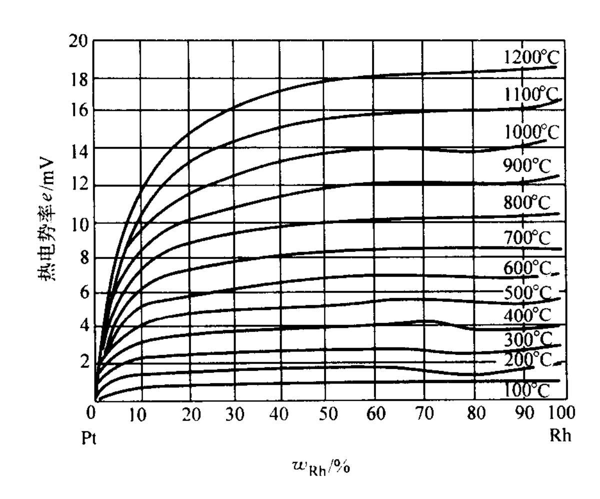


图 12.8-13　Rh 含量对 Pt-Rh 合金热电势的影响

表 12.8-16　Pt-Rh 热电偶热电势标准值　μV

温度/℃	Pt-10Rh/Pt	Pt-13Rh/Pt	Pt-30Rh/Pt-6Rh	Pt-40Rh/Pt-20Rh
0	0	0	0	0
100	645	647	33	41
200	1 440	1 468	178	93
300	2 323	2 400	431	161
400	3 260	3 407	786	250
500	4 234	4 471	1 241	363
600	5 237	5 582	1 791	505
700	6 274	6 741	2 430	678
800	7 345	7 949	3 154	885
900	8 448	9 203	3 957	1 126
1 000	9 585	10 503	4 833	1 401
1 100	1 0754	1 1846	5 777	1 707
1 200	11 947	13 224	6 783	2 046
1 300	13 155	14 624	7 845	2 416
1 400	14 368	16 035	8 952	2 814
1 500	15 576	17 445	10 094	3 237
1 600	16 771	18 842	11 257	3 678
1 700	17 942	20 215	12 426	4 130
1 800	—	—	13 585	4 585

表 12.8-17　贵金属热电偶热电势与温度的关系　mV

温度/℃	Pt10Rh/Au10Pd10Pt	Pt10Rh/Au40Pd	Ir50Rh/Ir10Ru	Ir/Rh40Ir	Pt30Rh/Pt6Rh	Rh/Pt20Rh
100	2.97	4.37	0.67	0.37	0.03	0.07
200	6.4	8.92	1.45	0.80	0.16	0.15
300	10.6	13.31	2.33	1.20	0.41	0.27
400	15.12	18.64	3.27	1.82	0.75	0.41
500	19.6	24.21	4.27	2.38	1.21	0.58
600	25.00	29.82	5.29	2.94	1.76	0.81
700	30.38	35.55	6.30	3.49	2.43	1.09
800	35.7	41.32	7.29	4.05	3.20	1.44
900	41.0	46.93	8.26	4.61	4.08	1.83
1 000	46.42	52.57	9.20	5.308	4.98	2.28
1 100	51.8	—	10.11	5.72	5.95	2.82
1 200	57.1	—	10.99	6.388	7.01	3.39
1 300	62.42	—	11.84	6.84	8.11	3.99
1 400	—	—	12.66	7.461	9.21	4.62
1 500	—	—	13.45	7.95	10.33	5.30
1 600	—	—	14.22	8.583	11.49	6.00
1 700	—	—	14.99	9.06	12.67	6.74
1 800	—	—	15.79	9.745	13.85	7.51
1 900	—	—	16.54	10.18	—	—
2 000	—	—	17.34	10.995	—	—
2 100	—	—	—	11.645	-6.74	—

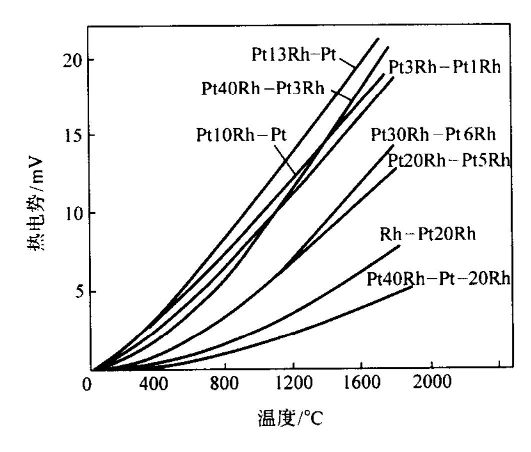


图 12.8-14　铂铑合金热电偶的热电特性

表 12.8-18　新型 Pt10Rh/Pt 热电偶的热电势值

温度/℃	热电势/mV	梯度/$\mu V \cdot K^{-1}$	新型热电偶	
			No.2	No.3
800	7.345	10.87	7.347	7.334
850	7.892	11.10	7.912	7.898
900	8.448	11.20	8.447	8.442
950	9.012	11.40	9.013	9.026
1 000	9.585	11.53	9.582	9.587
1 050	10.165	11.70	10.177	10.160
1 100	10.754	11.83	10.773	10.754
1 150	11.348	11.90	11.365	11.314
1 200	11.947	12.02	11.965	11.945
1 250	12.550	12.10	12.580	12.572
1 300	13.155	12.12	13.169	13.155

2) 非标准型贵金属高温热电偶　Pt40Rh/Pt20Rh-热电偶，用于 1 700℃温度测量。

Pt5Mo-Pt0.1Mo 热电偶用于中子辐射条件下 1 100～1 500℃温度测量。

Ir合金热电偶（Ir40Rh-Ir、Ir50Rh-Ir、Ir60Rh-Ir）可用于2 000℃温度测量，其性能列于表 12.8-19。Rh40Ir-Ir 热电偶的标准热电势值列于表 12.8-20，在 2 000℃下灵敏度为 6.6 μV/℃；Ir50Rh-Ir10Ru 热电偶具有高灵敏度；IrRe-Ir（W）热电偶可用于2 000℃以上温度测量；Ir60Re-Ir 和 Ir70Re-Ir 在保护性气氛中可测量 2 450℃温度；Ir-W 热电偶在真空中可测量 2 300℃温度。

表 12.8-19 Ir 合金热电偶的性能

合金	Ir40Rh-Ir	Ir50Rh-Ir	Ir60Rh-Ir
测量温度范围/℃			
惰性气氛	2 100	2 050	2 000
真空	2 100	2 050	2 000
每度微伏值/$\mu V \cdot K^{-1}$			
名义工作温度平均值	5.3	5.7	5.2
额定范围的最高温度	5.6	6.2	5.0
熔化温度/℃			
正极	2 250	2 202	2 153
负极	2 443	2 443	2 443
热循环稳定性	好	好	好

表 12.8-20 Rh40Ir-Ir 热电偶的标准热电势值

温度/℃	热电势/mV
1 000	5.308
1 200	6.388
1 400	7.461
1 600	8.583
1 800	9.745
2 000	10.995
2 100	11.645

3）Platinel 热电偶 Platinel 热电偶是 Engelhard 公司的产品，成分为（Au-35Pd）/Pd-（13～14）Au-（14～31）Pt 有Ⅰ、Ⅱ 2 种类型：Ⅰ 型为 Au-35Pd/Pd-14Pt-3Au；Ⅱ 型为 Au35Pd/Pd-31Pt-14Au。在 1 300℃以下具有稳定的热电势，在空气中 1 300℃条件下，1 000～250 h 热电势变化最大值为 1%，在潮湿的蒸汽与 CO_2 混合气体中以及在氢气中，热电势保持稳定，在 1 000℃流动氢气中经 1 000 h，热电势变化值为 ±0.75%。

贵金属高温热电偶的测量温度列于表 12.8-21。

表 12.8-21 贵金属高温热电偶测量温度

正极	负极	测温范围/℃	
		长期	短期
		1 300	1 600
Pt-13Rh	Pt	1 400	1 600
Pt-13Rh	Pt-1Rh	1 450	1 600
Pt-20Rh	Pt-5Rh	1 500	1 700
Pt-30Rh	Pt-6Rh	1 600	1 800
Pt-40Rh	Pt-3Rh	1 500	1 700
Pt-40Rh	Pt-20Rh	1 700	1 880
Rh	Pt-20Rh		1 800
40Rh-Ir	Ir		1 800～2 000
50Rh-Ir	Ir		2 050
60Rh-Ir	Ir		2 000
Ir-60Re	Ir		2 450
Ir-70Re	Ir		2 450
（Platinel）Au-35Pd	Au-Pd-Pt		1 300

（2）贵金属低温热电偶材料

由于超低温技术的发展，低温测量具有重要的工程意义。Au-Co 合金热电偶曾经用于低温测量，但在 10K 以下温度其灵敏度低，漂移大。目前获得实用的贵金属低温热电偶主要是 Au-Fe vs Cr-Ni（Chromel），在 1～300 K 温度下具有稳定的高灵敏度，低温测量几乎无漂移，用于深低温测量。Au-Fe 合金的热电势示于图 12.8-15，Au-Fe vs Cr-Ni 热电偶热电势与温度的关系示于图 12.8-16，贵金属低温热电偶的性能列于表 12.8-22。

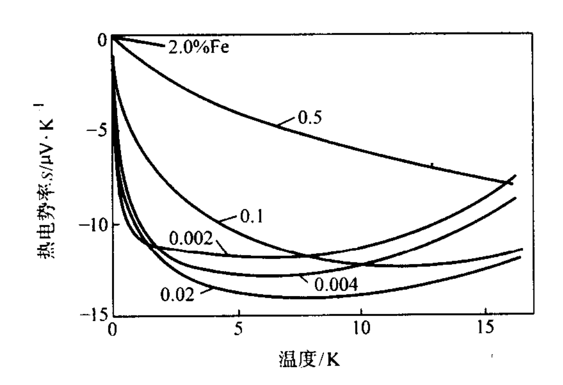


图 12.8-15 Au-Fe 合金的热电势

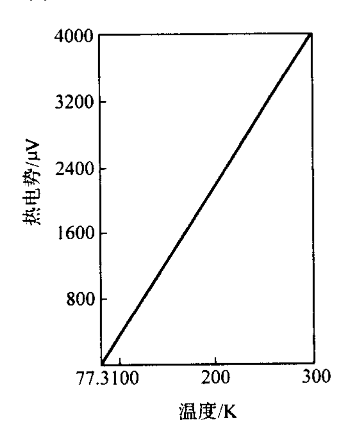


图 12.8-16 Au-0.03%（摩尔分数）vs Chromel 热电偶的热电性能

表 12.8-22 贵金属低温热电偶的性能

热电偶	灵敏度/$\mu V \cdot K^{-1}$						热电势/μV			
	273 K	90 K	76 K	20 K	4.0 K	1.0 K	4～20 K	20～76 K	76～273 K	0～273 K
Cu-Au2.1Co	43.02	37.00	35.21	16.43	4.04	1.05	171.4	1 562.5	8 123.2	9 865.3

续表 12.8-22

热电偶	灵敏度/μV·K⁻¹						热电势/μV			
	273 K	90 K	76 K	20 K	4.0 K	1.0 K	4~20 K	20~76 K	76~273 K	0~273 K
NiCr-Au0.07Fe	22.27	18.42	17.83	16.97	12.44	8.67	254.97	926.7	-4 056	5 305.9
NiCr-Au0.03Fe	-20	-15.5	-14.5	-12.2	-13.7	—	248	107.9	3 578	—
NiCr-Au0.02Fe	20.71	14.8	13.99	14.88	13.29	9.23	248.3	718.8	—	4 593.3

3.2 铂电阻温度计

金属材料的电阻是温度的函数，一般来说，随温度升高而增大，电阻温度计测量温度的原理就是基于这一现象。作为电阻温度计的敏感材料，要求电阻温度系数高（当温度发生很小变化时电阻发生大的变化），在特定的温度范围内其阻值随温度产生的变化稳定、可重现，化学性能稳定。

纯铂熔点高（1 772℃）、电阻系数高（室温 ρ = 10.42 μΩ.cm）、电阻温度系数高（纯度为99.999%的Pt，α = 3.927×10⁻³/℃）、电阻与温度间存在式（12.8-12，式12.8-13）所示关系，加上高温下优良的抗氧化、耐腐蚀性能，是制作 -263~1 300℃高精度、高温和低温温度测量用电阻温度计的首选敏感材料。

$$-200\sim0℃\quad R_T = R_0[1 + AT + BT^2 + CT^3(T-100)] \qquad (12.8\text{-}12)$$

$$0\sim630℃\quad R_T = R_0[1 + AT + BT^2] \qquad (12.8\text{-}13)$$

式中，R_T 和 R_0 分别表示在 T℃和0℃下的电阻值；A、B、C 为取决于纯铂丝性能的常数。

对于制作电阻温度计的铂丝的纯度有较高要求。在低温（10~20 K）下金属的电阻率在很大程度上由其结晶的完整程度及杂质的含量决定，通常用4.2 K的绝对电阻率或者电阻率比 $\gamma = \rho$（293 K）/ρ（4.2 K）作为金属纯度的判据；在300 K以上，金属的电阻率主要由晶体的电子散射机理决定。对于铂丝，通常用其在100℃和0℃的电阻比 R_{100}/R_0 表征其纯度，铂的纯度越高电阻比越高（表12.8-23），合金元素对铂电阻比的影响示于图12.8-17，杂质含量对铂、钯电阻比的影响列于表12.8-24，表12.8-25。铂丝的电阻比还受丝材的应力状态、组织结构、环境气氛等因素影响。铂电阻温度计在长期使用中由于组织结构的变化引起 R_{100}/R_0 发生变化，即发生通常所说的"老化"。采用合理的加工工艺或采用单晶铂制作温度计的敏感元件可以减缓晶粒长大的速度，或避免晶界滑移，获得稳定性高的铂电阻温度计。

表 12.8-23 纯 Pt 丝的电阻比

材料纯度/%	电阻比（R_{100}/R_0）
>99.999	≥1.392 5
99.999	>1.392 0 <1.392 5
99.99	1.391 0±0.001 0
99.9	<1.390

随着铂精炼技术的发展，对电阻温度计用铂的纯度提出越来越高的要求，1948年国际温标规定采用 R_{100}/R_0 > 1.391 0的Pt丝制作电阻温度计；1960年修订的国际温标Pt丝纯度 R_{100}/R_0 > 1.392 0；1968年又修订为 R_{100}/R_0 > 1.392 5。制定1990国际实用温标（IPTS-90，13.803 3 K~961.78℃）采用了铂电阻温度计测量的数据。对所采用的铂电阻温度计，要求 $W = R(T_{90})/R_{273.16\,K}$（水的三相点）满足式（12.8-12）或式（12.8-13）所示条件，以保证铂的纯度。

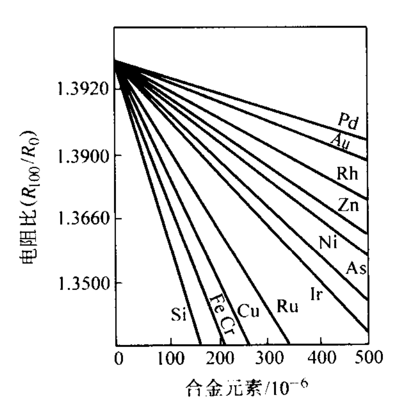


图 12.8-17 合金元素对铂电阻比的影响

表 12.8-24 杂质对铂电阻比的影响

杂质元素		Si	Zn	Cu	Ag	Au	Pd	Ni	Rh	Ir	Ru	Fe
K	原子	9	3.5	11	9	7	2.8	3	4.3	16	12	12
	质量	62	11	35	16	7	5.1	11	8.1	16	24	43

注：K 为杂质元素每增加 1×10⁻⁶（原子和质量），使原始电阻比 W_0 = 1.392 6 的铂的电阻比下降量。

表 12.8-25 杂质对钯电阻比的影响

杂质元素	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
K（原子）	9.4	13.5	20.1	16.3	7.9	5.6	6.7	13.1	16.7	24.1

注：K 为杂质元素每增加 1×10⁻⁶（原子和质量），使原始电阻比 W_0 = 1.392 6 的铂的电阻比下降量。

$$W(29.764\,6℃—\text{Ga的熔点}) \geq 1.118\,07 \qquad (12.8\text{-}14)$$

$$W(-38.834\,4℃—\text{Hg的三相点}) \geq 0.844\,235 \qquad (12.8\text{-}15)$$

为了能在直到961.78℃温度下使用铂电阻温度计，还要求满足式（12.8-14）所示条件。

$$W(961.78℃) \geq 4.284\,4 \qquad (12.8\text{-}16)$$

金属纯度越高，电阻率越低，电阻温度系数越大。少量杂质可明显影响纯金属的电阻温度系数，金属的电阻温度系数随杂质含量增加迅速下降。我国用作一等标准铂电阻温度计和基准用的铂丝为1号铂（或温度计级纯铂），其在0~100℃间的电阻温度系数为0.003 927~0.003 925；制作A级允差工业铂电阻温度计用的铂丝为2号铂（或热电偶纯铂），其电阻温度系数为0.003 925~0.003 920；用作B级允差工业铂电阻温度计的铂丝为3号铂（或一级纯铂），其电阻温度系数为0.003 92。不同用途和不同等级的铂丝其纯度和性能要求不同，列于表12.8-26。铂电阻温度计和热电偶的温度特性示于图12.8-18。电阻温度计性能比较列于表12.8-27。

电阻温度计的精度决定于电阻元件的灵敏度与稳定性。灵敏度是指温度计的电阻元件的电阻和电压随温度变化的情况；稳定性是指电阻元件最初的分度值不应当受到温度变化或工作时轻微的冲击而改变。铂电阻温度计在20 K温度以上可以满足要求，但随温度下降灵敏度迅速下降，因而，主

表 12.8-26 不同纯度铂丝的性能

性能	温度计级纯铂	热电偶纯铂	一级纯铂	二级纯铂	三级纯铂	四级纯铂
纯度/%	>99.999	99.999	99.99	99.9	99.5	99
电阻率/$\mu\Omega$.cm	9.4 (0℃)	9.81 (0℃)	10.58 (20℃)	10.6 (20℃)	11.6 (20℃)	14.9 (20℃)
电阻温度系数/$10^{-6}\cdot K^{-1}$	3 927 ~ 3 925	3 925 ~ 3 920	3 920	3 900	3 500	—
熔点/℃	1 769	1 769	1 769	1 768.5	1 765.5	—
密度/$g\cdot cm^{-3}$	21.45	21.45	21.40	21.4	21.29	—
硬度 HV	~14	~14	~14	14~16	~17	~18
抗拉强度/MPa	~100	~60 ~ 40	0 ~ 300	~1 500	~10 000	—
对 Pt 热电势 (E_0^{1200})	37 ~ 42	~40	~42	42 ~ 46	~50	~52

要用作 190 ~ 660℃温域内的温差内插器。除铂电阻温度计外，采用 ThO_2 作敏感元件、Ir 丝或棒作导线的电阻温度计可用于 2 200℃以上温度测量，工作 1 000 h 以上测量误差为 1% ~ 2%，校正时间 2 ~ 3 s。对于低温测量，Rh-0.5Fe 温度计可用于测量 0.35 ~ 40 K 低温，在 4.2 K 时，灵敏度为 0.25 Ω/K。

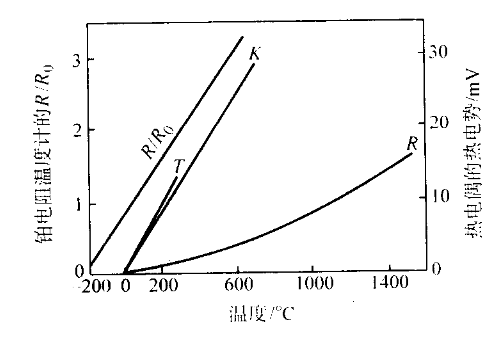


图 12.8-18 铂电阻温度计和热电偶的温度特性

表 12.8-27 电阻温度计性能比较

材料	测量温度 /K	电阻率 /$\mu\Omega\cdot cm$	电阻温度系数 /K^{-1}	重现性
Pt	19 ~ 923	9.6 (273 K) 0.003 (536 K)	3.9×10^{-3} (273 K) 0.25×10^{-3} (533 K)	— 0.000 7 K
Cu	13 ~ 453	1.55 (273 K) 0.000 2 (15 K)	4.2×10^{-3} (273 K) 6.0×10^{-5} (533 K)	— —
In	3.5 ~ 300	8.4 (273 K) 0.0025 (5 K)	4.1×10^{-3} (273 K) 7.0×10^{-4} (13 K)	— 0.001 5 K
Ge	1.8 ~ 10	89.0 (273 K)	~1.0 (4.2 K) ~2.8 (2 K)	— 0.001 K
石墨	0.1 ~ 80	2 500 ~ 6 300	~0.1 (10 K) ~1.0 (3 K)	0.1%

最近十多年来发展了应用厚膜或薄膜材料的膜式电阻温度计。前者膜厚度为 1 ~ 10 μm，用丝网印刷技术将铂浆料印制在 Al_2O_3 基片上，经干燥、烧结、调阻而成，烧成后的电阻温度系数 α (0 ~ 100℃) = 3.850×10^{-3}/℃。后者膜厚度为 1 ~ 2 μm，采用磁控溅射方法在 Al_2O_3 或石英基底上沉积 Pt（或 Ir）薄膜（厚度 μm），经激光精整或离子刻蚀成电阻通道（宽度约为 20 μm），表面再复以玻璃陶瓷层，经分度构成。Pt 薄膜温度传感器灵敏度高，响应速度快，有利于实现微型化和集成化，加之节约 Pt 的用量：一支用 ϕ0.04 mm 的 Pt 丝制成的电阻温度计用 Pt 量约为 25 mg，而一支具有同样阻值的薄膜 Pt 电阻温度计只需几微克 Pt，因而，是很有前途的温度传感材料。膜式电阻温度计的 R_{100}/R_0 是膜厚度的函数，当膜的厚度与电子的平均自由程 L 相近时，尺寸效应对电性能的影响就不可忽略。薄膜的约化厚度（$K = d/L$，d 为薄膜厚度）影响其电阻率温度系数比，示于图 12.8-19。

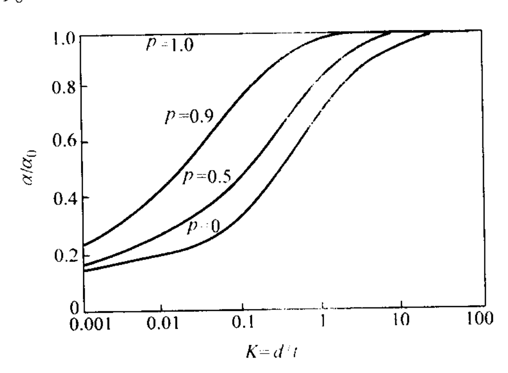


图 12.8-19 薄膜电阻率温度系数比与约化厚度的关系

4 贵金属电阻应变材料

实验应力分析是用实验方法测定机械设备和构件中应力和变形的一门科学，是解决结构和强度问题的一种重要手段。利用金属丝在应力作用下产生应变电阻效应的电阻应变测量法是实验应力分析的主要方法之一。在电阻应变计中，由电阻合金细丝绕制栅形或由合金箔腐蚀成栅形的敏感栅是最重要的组成部分，它将应变量变换成电阻变化量。电阻应变计的一个重要性能是应变灵敏度系数，定义为：

$$G_f = \Delta R/R/\Delta L/L \quad [=(1+2\mu)+d\rho/\rho/dL/L] \qquad (12.8\text{-}17)$$

式中，$\Delta R/R$ 为电阻的相对变化；$\Delta L/L$ 为材料的延伸率，即应变量 ε；μ 为材料的泊松比。

电阻应变计测量的应变如式（12.8-18）所示。

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \Delta\varepsilon \qquad (12.8\text{-}18)$$

式中，ε_a 为加负载时材料的真实应变；$\Delta\varepsilon$ 为因温度、氧化、腐蚀、蠕变等因素引起的附加应变，即零点漂移。

敏感栅材料应具有以下主要性能：

1) 高而稳定的电阻率（一般 ≥50 $\mu\Omega\cdot cm$，低而稳定的电阻温度系数，在工作温度范围内电阻与温度变化呈线性关系，且稳定重现；

2) 应变灵敏度高，应变灵敏度与温度变化呈线性关系；

3) 抗氧化、耐腐蚀；

4) 力学性能好，在工作温度范围内机械滞后小，抗疲

劳强度和弹性极限大，并易于加工，易于焊接。

贵金属合金，如 Ag-Pd、Pt-W、Pd-Mo-Pt 具有应变灵敏度系数大、电阻温度变化曲线的线性度好、抗氧化耐腐蚀等优点，是制造高温应变计敏感栅的重要材料，铂族金属的应变灵敏度系数列于表 12.8-28。由于其电阻温度系数值大，测量时需要采用温度补偿措施。

表 12.8-28 铂族金属电阻应变灵敏度系数

元素	μ	退火态				冷加工态			
		弹性范围		塑性范围		弹性范围		塑性范围	
		η	$(d\ln\rho/d\ln L)$ E	η	$(d\ln\rho/d\ln L)$ P	η	$(d\ln\rho/d\ln L)$ E	η	$(d\ln\rho/d\ln L)$ P
Pd	0.39	3.63	1.85	—	—	—	—	—	—
Pt	0.39	5.68	3.9	2.3	0.3	6.12	4.34	2.38	0.38
Rh	0.26	2.0	0.48	2.2	0.2	2.0	0.48	2.5	0.5
Ir	0.26	2.1	0.58	2.2	0.2	1.7	0.18	2.5	0.5

贵金属电阻应变片主要用于研究工程结构在复杂应力场中的受力作用情况。主要采用 Pt-W、Au-Pd-Cr 和 Pd-Ag 等系列合金。

4.1 Pt-W 系合金

在 570～1 270 K 高温范围，含 5%～9%W 的 Pt-W 合金，特别是 Pt-8W 合金是性能最好的的应变计敏感材料。Pt-8W 合金应变灵敏度系数高，不受冷加工影响，且在 1 070 K 温度以下保持稳定，用于温度 < 700℃ 的应变测量。添加少量过渡金属元素可以改善 Pt-9W 合金在 770～970 K 温度范围的稳定性，而电阻系数有所降低。改进型多组元 Pt-W-Re-Ni-Cr 和 Pt-W-Re-Ni-Cr-Y 合金具有低温度系数和高抗氧化能力，合金的零点飘移减小，可以用于温度为 900℃ 的应变测量。Pt-W 合金的成分与电学性能的关系、电阻温度系数，以及 Pt-W 合金的电阻漂移分别示于图 12.8-20～图 12.8-22。

4.2 Au-Pd-Cr 系合金

Au-Pd-Cr 合金具有低电阻温度系数和良好的抗氧化性能，Au-32Pd-7Cr-9Pt-3Fe-0.2Al-0.2Y 合金具有可以调整的从正到负的电阻温度系数，可用于制作 800℃ 单丝自补偿应变片和组合式应变片 Au-Pd-Cr 合金的电阻温度系数和电阻漂移分别示于图 12.8-23 和图 12.8-24。

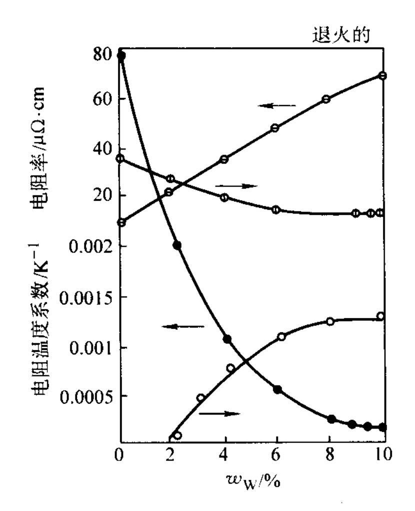


图 12.8-20 Pt-W 合金的成分与电学性能的关系

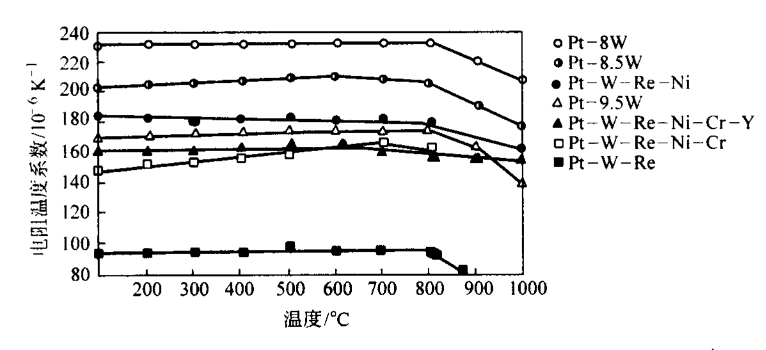


图 12.8-21 Pt-W 合金的电阻温度系数

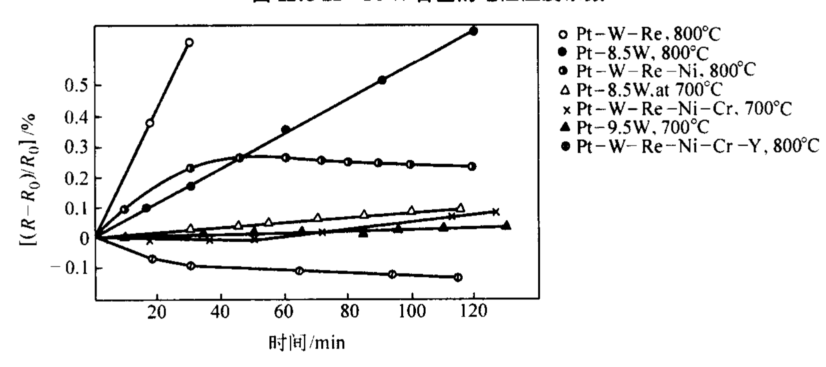


图 12.8-22 Pt-W 合金的电阻漂移

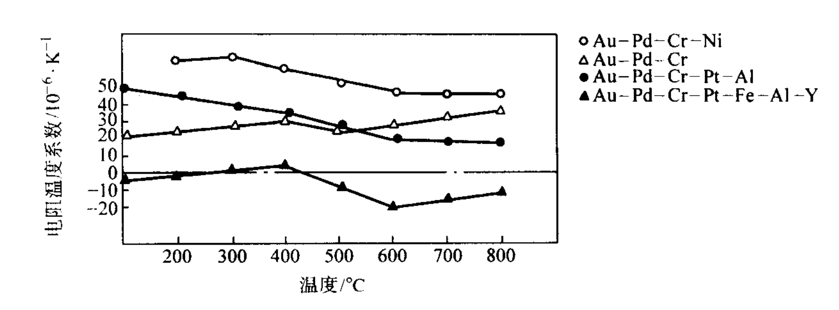


图 12.8-23　Au-Pd-Cr 系列合金的电阻温度系数

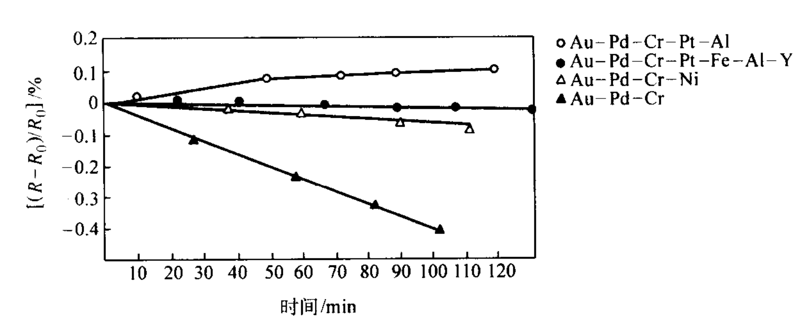


图 12.8-24　Au-Pd-Cr 系列合金的电阻漂移

4.3　Pd 基合金

4.3.1　Pd-36Ag-4Cu 合金

对 Pd-36Ag-4Cu 合金，为使其在 290 ~ 820 K 温度范围内的电阻温度系数接近零，丝材应在 670 ~ 970 K 退火，并随炉冷却，合金可用于 270 ~ 720 K 应变测量。

4.3.2　Pd-Ag 合金

Pd-Ag 合金大量吸气，在熔炼及热处理时易发生内氧化，使电阻与温度的关系受气氛影响明显。大气中的氧影响合金的有序化程度，使合金的电阻与环境温度无关，合金可用于较高温度。

4.3.3　Pd-Mo 合金

Pd-Mo 合金可以用作应变计敏感材料，但因抗氧化性能较差，需加入铂，以得到性能优良的 Pd-Pt-Mo 电阻应变材料。

贵金属高温电阻应变材料及其主要性能列于表 12.8-29，表中 Pt-Ni-Cr，Pt-Ni-Cr-Y，Pt-Ir-Ni-Cr-Y 为补偿合金丝。

表 12.8-29　贵金属高温电阻应变合金的性能

合金	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10⁻⁴K⁻¹	应变灵敏度系数	抗拉强度 /MPa
Pd40Ag	40	0.3	1.9	—
Pd35Ag3W	39.7	—	—	—
Pd36Ag4Cu	—	—	4.5	—
Pd10W	50	5	3.6	13 500
Pt9W	70	2.5	3.5	9 000
LS-22(Pt9W)	70	2.2	3.5	9 000
(15 ~ 80)Pt(15 ~ 80) Pd(2 ~ 12)Mo	57	3.9	4.2	10 100
Pt45Pd10Mo	79	1.9	4.0	33 000
(15 ~ 65)Pt(15 ~ 65) Pd(2 ~ 35)Ir	49	2.5	4.3	11 000

续表 12.8-29

合金	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10⁻⁴K⁻¹	应变灵敏度系数	抗拉强度 /MPa
(5~85) Pt7Rh (5 ~ 85) Pd	—	—	4	—
Pt20Cu	36 ~ 56	2.5	2	—
Pt15Cu5Ni	73 ~ 74	1.5	2.1	—
Pt15Cu5W	—	0.5	—	—
Pt8Cu2W	53 ~ 57	2.0	2.4	—
Pt5Cu5W	—	2.2	—	—
Pt10Ni	32	6.3	4.2	—
Pt8Ni2W	31.3	6.8	4.2	—
Pt8Ni2Cr	38	4.4	4.1	—
Pt5Ni5Cr	—	17.0	—	—
Pt5Ni15Cu	23 ~ 29	1.5	2.1	—
Pt2W8Cu	53 ~ 67	2.0	2.4	
Pt8W	58	2.25	3.7 ~ 4.2	95
Pt8.5W	62	1.91	3.7 ~ 4.2	100
Pt9.5W	76	1.70	3.5	136
Pt4.5Pd4.5Mo	86	1.30	2.5	84
Pt7.5W5.5Re	82	1.13	3.2	137
Pt8.5W5Re2Ni	77	1.71	3.2	135
Pt8W4Re2Ni0.5Cr	80.3	1.42	3.2	144
Pt8W4Re2Ni1Cr0.2Y	73	1.60	3.2	105
Pt10W3Re2Ni1Cr0.2Y	83	1.50	3.2	91
Pt2Ni1Cr	29	10	—	43
Pt2Ni1C-0.2Y	29	9.77	—	43

续表 12.8-29

合金	电阻率 /μΩ.cm	电阻温度系数 /10⁻⁴K⁻¹	应变灵敏度系数	抗拉强度 /MPa
Pt-20Ir-1Ni-1Cr-0.2Y	42	5.08	—	—
Au-38.5Pd-3Cr	56	0.24 (0~800℃)	1.3	57
Au-37Pd-4Cr-2Ni	67	0.5 (0~800℃)	1.2	—
Au-35Pd-5Cr-5Pt-0.2Al	78	0.25 (0~800℃)	1.3	70
Au-35Pd-3Cr-1Al	62	3 (0~800℃)	1.4	—
Au-34Pd-5.5Cr-7Pt-2Fe-0.2Al-0.2Y	106	0~0.07 (0~800℃)	1.4	63
Au-32Pd-7Cr-9Pt-3Fe-0.2Al-0.2Y	118	约 0.38 (0~800℃)	1.4	63.7

5 相关国家标准

贵金属电阻材料相关国家标准列于表 12.8-30。

表 12.8-30 贵金属电阻材料相关国家标准

序号	标准名称	标准编号
1	贵金属及其合金牌号表示方法	GB/T 18035—2000
2	贵金属及其合金板、带材	GBn 64—1983
3	贵金属及其合金箔材	GBn 66—1989
4	贵金属及其合金线材	GBn 67—1983
5	铂铑 10-铂热电偶丝	GB/T 3772—1998
6	铂铑 13-铂热电偶丝	GB/T 1598—1998
7	铂铑 30-铂铑 6 热电偶丝	GB/T 2902—1998
8	电阻温度计用铂丝	GB/T 5977—1986
9	微型热电偶用铂铑细偶丝规范	GB/T 18034—2000
10	航空航天用贵金属及其合金电刷线材	GJB 954—2003
11	航空航天用贵金属及其合金电位器绕组裸线材	GJB 955—2003
12	航空航天用贵金属及其合金管材	GJB 946—2003
13	航空航天用贵金属及其合金线材	GJB 947—2003
14	航空航天用贵金属及其合金板、带材	GJB 953—1990
15	航空航天用贵金属及其合金应变灵敏系数试验方法	GJB 948—90
16	贵金属及其合金细线、片、带材电阻温度系数（0~100℃）试验方法	GJB 949—90

编写：张永俐（昆明贵金属研究所）

第 9 章 贵金属钎焊材料

1 贵金属钎焊材料的基本概况

钎焊是采用钎料、钎剂（或气氛）和热源使基体（工件）材料连接起来的方法。这里，钎料就是用来填充连接处间隙使工件牢固结合的填充材料。有许多类型的钎料，贵金属及其合金可用于制作多种钎料，它们在有色金属钎料中占有重要地位。

贵金属钎料合金包括 Ag 与 Ag 合金、Au 与 Au 合金、Pd 与 Pd 合金、Pt 合金和 Ru 合金。它们主要具有如下特点。

1）贵金属合金钎料体系与牌号规格繁多，其熔化温度分布非常广泛，包括从低温（约 150℃）至高温（约 2 000℃）钎焊所需要的全部钎料合金，因而能满足各种钎焊温度的要求。熔点在 600～900℃的中温钎料基本上都是贵金属钎料。

2）贵金属合金钎料几乎对所有基体金属都有良好润湿性、填充性与钎焊性，可以钎焊各种有色金属及其合金、钢铁、不锈钢、镍基合金、钴基合金、钨、钼、锆、钽等难熔金属与合金、硬质合金、陶瓷、石墨等各种基体。

3）贵金属合金钎料具有良好的化学稳定性，对基体材料不腐蚀或很小腐蚀，对晶界不发生浸蚀或很小浸蚀，可以获得有足够力学性能的钎焊接头并具有足够的抗蚀性与抗氧化性。因此，许多贵金属合金钎料很难被非贵金属钎料替代。

4）许多贵金属钎料具有优良的物理性能，如高导电性、低蒸气压、良好的塑性与可加工性，合适的光学性能（如颜色），这使得贵金属钎料能满足各种特殊要求。

正是由于贵金属及其合金钎料具有上述诸多优良性能，使它们在工业中有广泛应用，主要用于电器与电子工业、航空航天工业、冶金与化工工业和军事工业等重要工业部门。另一方面，贵金属合金钎料价格相对昂贵，在一定程度上又限制了它们的应用范围与用量。一些银合金钎料含有锌、镉、锰等易挥发元素，不能用于真空钎焊，且镉属有害元素，正在逐步限制使用。在 450～600℃温区内，还缺乏相应的具有满意性能的贵金属合金钎料。有些贵金属合金钎料不容易加工成材，只能以粉料或膏状钎料使用。这些虽反映了贵金属钎料的某些局限性，但不能掩饰贵金属钎料的优良特性和应用的广泛性。

按贵金属合金钎料的熔点，可分为低温（＜450℃）、中温（450～1 000℃）和高温（＞1 000℃）钎料。通常又将熔点低于 450℃钎料称为软钎料，熔点高于 450℃的钎料称为硬钎料。按贵金属钎料合金结构，可分为共晶型（包括亚、过共晶）、固溶体型钎料。按钎料合金外观，可分为型材（片、带、丝、箔）、粉末和膏状钎料。

本章初步归纳总结了贵金属合金钎料的组成与性能，介绍了我国与国外贵金属及其合金钎料的标准与牌号。为了体现贵金属合金钎料的系统性，本章将按合金体系逐一介绍贵金属合金钎料的性能与应用。

2 银与银合金钎料

2.1 主要银合金钎料体系

根据钎料合金中 Ag 的含量，Ag 合金钎料可分为含 Ag 钎料和 Ag 基合金钎料。按合金的结构与熔化特性，Ag 合金钎料可分为共晶型和固溶体型。Ag 合金钎料因其所含组元不同，其性能有很大差异，因而有广泛的应用领域。主要 Ag 合金钎料体系及其特性列于表 12.9-1。

表 12.9-1 主要银合金钎料体系及其特性

钎料体系		钎料合金系列	主要特征及应用
含 Ag 钎料	低 Ag 软钎料	Sn-Ag、Pb-Ag、In-Ag、Cd-Ag、Pb-Sn-Ag、Pb-In-Ag 等	低熔点；适于钎焊镀 Ag 或镀 Au 膜器件
	低 Ag 中温钎料	Cu-Ag-P	自钎剂钎料；适于 Cu 与 Cu 合金以及 Mo 的钎焊
		Cu-Ag-Si	低 Ag 低蒸气压；适于电真空元器件钎焊
Cu-Ag 共晶型钎料	低蒸气压钎料	Ag-Cu、Ag-Cu-Pd、Ag-Cu-In、Ag-Cu-Sn、Ag-Cu-In-Sn 等	低蒸气压，良好导电导热性；用于电真空元器件钎焊
	高蒸气压钎料	Ag-Cu-Zn、Ag-Cu-Cd、Ag-Cu-Zn-Cd	熔点较低，润湿性流动性好，含易挥发元素，用于钎焊银合金（饰品）、铜合金、钢、不锈钢等
	活性钎料	Ag-Cu-Ti、Ag-Cu-In-Ti	低蒸气压、高活性，适于钎焊陶瓷
	自钎剂钎料	Ag-Cu-Li、Ag-Cu-Li-Ni	具有较好钎焊工艺性和一定自钎能力，用于钎焊不锈钢与钛合金
	含 Mn、Al 钎料	Ag-Cu-Mn、Ag-Cu-Al	具有较高钎焊接头强度，适于钎焊不锈钢、钛合金、难熔合金、硬质合金等
固溶体型钎料	含 Mn、Al 系	Ag-Mn、Ag-Al、Ag-Al-Mn、Ag-Mn-Li	特征及应用与 Ag-Cu-Mn 和 Ag-Cu-Al 合金钎料基本相同
	Ag-Pd 系	Ag-Pd	高熔点、低蒸气压，电真空元器件钎料

2.2 低银软钎料

含 Ag 的 In、Sn、Pb 基合金具有低熔点（＜450℃），属软钎料。这些合金为共晶，其共晶点温度与 Ag 含量（摩尔分数）分别为：144℃，3.2% Ag（In-Ag 合金）；221℃，3.8%Ag（Sn-Ag 合金）和 304℃，4.7%Ag（Pb-Ag 合金）。以

这些共晶或亚、过共晶为基础形成了一系列二元和三元含 Ag 低熔点共晶型钎料，主要有：Sn-(3.5～10) Ag、Pb-(3～5) Ag、In-Ag、Pb-Sn-Ag、Sn-Pb-Ag、In-Pb-Ag（质量分数）等（见表 12.9-3）。

Sn-Ag 钎料合金的 Ag 含量介于 3.5%～10% Ag（质量分数）。Sn-3.5% Ag（质量分数）为共晶合金，熔点 221℃。随 Ag 含量增大，合金的液相线温度升高，流散面积增大，强度性质与电阻率也升高。典型合金为 Sn-5% Ag（质量分数），其物理性能列于表 12.9-2。

表 12.9-2　Sn-5% Ag（质量分数）（无 Pb）合金钎料物理性能

性能	熔点/℃	密度/g·cm^{-3}	强度/MPa	硬度 HV	电阻率/μΩ·cm
国产钎料①	221～245	7.3	50	18	13
瑞士钎料②	221～245	7.3	44	15	13

① 中国贵研铂业股份有限公司产品。
② 瑞士 Fontargen AG 公司产品。

Pb-Ag 合金钎料的液－固相温度和耐热性高于 Sn-Ag 合金，但其润湿性比 Sn-Ag 钎料差，适用于要求一定强度的零件的钎焊。向 Pb-Ag 合金加入少量 Sn 可改善润湿性。向 Pb-Sn 合金中添加 Ag 可降低熔点、增加合金强度和表面光泽，但 Ag 含量高于 3%时，表面光泽减退。因此，Pb-Sn 钎料中 Ag 含量一般低于 3%。

在软钎料中，Cd-Ag 为包晶合金，包晶反应温度 343℃，包晶点含 2.6% Ag（摩尔分数）。其中 Cd-5% Ag（质量分数）钎料合金具有较高的耐蚀性与热强性。Cd-Ag 合金中加入 Zn 可以降低熔点和减轻熔融钎料表面氧化，提高钎料强度。

含 Ag 软钎料比不含 Ag 软钎料具有更好的导电、导热性和耐蚀性，更高钎焊强度和热强性，主要用于钎焊要求温度低而接头强度较高的各种 Cu 合金及微电子工业中各类贵金属镀层器件，其中含 Ag 的 Sn 钎料用于钎焊镀 Ag 器件，含 Ag 的 In 钎料用于钎焊镀 Au 的器件。鉴于 Pb 与 Cd 及其化合物是对环境与人体有害物质，含 Pb 和含 Cd 钎料有逐渐被禁止使用和被取代之势。早在 1986 年美国已规定在供水系统中使用的钎料含 Pb 量不得超过 0.2% Pb（质量分数），近年又在电子工业和其他工业中禁用含 Pb 钎料。欧盟已制定法令从 2006 年起禁止使用含 Pb 钎料。因此，含 Ag 的 Sn 基钎料将会有更大的应用市场。

某些低 Ag 软钎料成分与熔化温度列于表 12.9-3。

表 12.9-3　主要含 Ag 软钎料及其熔化温度

序号	钎料成分（质量分数）/%						熔化温度/℃
	Pb	Sn	Ag	In	Cd	Zn	
1	97.6		2.4				304～304
2	95		5				304～365
3		96.5	3.5				221～221
4		95	5				221～245
5		90	10				221～295
6	97.5	1	1.5				302～310
7	95.5	2	2.5				300～305
8	95	3	2				305～306
9	92.5	5	2.5				280～302
10	88	10	2				274～286
11	78	20	2				170～275
12	70	27	3				180～253
13	60	37	3				180～233
14	36	62	2				179～179
15	92.5		2.5	5			290～325
16	90		5	5			304～312
17	15		5	80			157～157
18			5		95		343～393
19			5		92	3	320～360
20			5		79	16	270～285

2.3　Ag-Cu 共晶型合金钎料

Ag-Cu 共晶型合金钎料包括 Ag-Cu 共晶合金和以 Ag-Cu 共晶合金为基础添加第三或更多组元所形成的三元和多元钎料合金，由此构成了一个庞大的钎料体系，其中以 Ag-Cu 和 Ag-Cu-Zn、Ag-Cu-Zn-Cd、Ag-Cu-Sn-In 等二元、三元和多元钎料应用最广泛，它们的液相线温度分布示于图 12.9-1，另外还有一些特殊用途的钎料。因此，Ag-Cu 合金也被称为“基础钎料合金”。

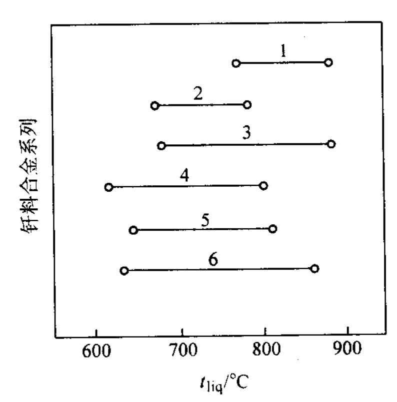


图 12.9-1　Ag-Cu 和 Ag-Cu-Zn 系钎料液相线温度

1—Ag-Cu；2—Ag-Cu-Sn-In；3—Ag-Cu-Zn；4—Ag-Cu-Zn-Cd；5—Ag-Cu-Zn-Sn-In；6—Ag-Cu-Zn-Cd-Ni-Mn-In

2.3.1　Ag-Cu 二元合金钎料

Ag-28% Cu（质量分数）为共晶合金，共晶温度 780℃。该合金无结晶间隔，具有极好的流散性与浸润性，钎缝导热导电性好，适于钎焊电子管、真空器件和电子元件。富 Ag 的亚共晶钎料如 Ag-7.5% Cu（质量分数）合金几乎不溶解与不渗入基体金属，适于钎焊铜、钢和不锈钢薄片。过共晶钎料如 Ag-50% Cu（质量分数）合金的熔、流点温差很大，填充性能好，在多级钎焊中往往用作前级钎焊。在 Cu-Ag 合金中添加少量 Ni（<0.1% Ni）可以提高浸润性与钎缝热强性。

Ag-Cu 合金钎料已制定国家标准（GB/T 18762—2002），主要牌号有 BAg72Cu、BAg50Cu 和 BAg45Cu 等，其性能参见表 12.9-9。

2.3.2　Ag-Cu-Zn-Cd 合金钎料

在 Ag-Cu-Zn 三元系中，含质量分数约 25% Zn 以下的三元合金是由 Ag-Cu 共晶分解所形成的富 Ag 固溶体（Ag）和富 Cu 固溶体（Cu）组成的两相区，具有好的加工性。当 Zn 含量超过 25%（质量分数）以后，合金中会出现 β、γ、δ、ε、η 等电子化合物，其中除 β 相外，其余均为脆性相。因此，高 Zn 含量的合金呈脆性和加工困难。Ag-Cu-Zn 钎料合

金的Zn含量应低于40%。Ag-Cu-Zn合金钎料具有良好流动性与浸润性，对许多金属都有良好钎焊性能，是工业中广泛应用的钎料，也是银合金饰品的钎料。高Ag（如70%Ag（质量分数））的Ag-Cu-Zn合金钎料具有高强度、高韧性和高导电性，适于钎焊导电性要求高的工件。随着Zn含量增高和Ag含量降低，熔—流点温度差变大，脆性倾向增大，钎缝接头韧性变差。列入国家牌号的钎料有BAg70CuZn、BAg65CuZn、BAg50CuZn、BAg45CuZn、BAg25CuZn、BAg10CuZn等，其性能见表12.9-9。

向Ag-Cu-Zn合金中添加Cd可降低钎料熔点，增大钎料流动性，提高钎焊接头强度与塑性，是Ag基钎料中性能最好的钎料。为避免出现脆性γ相，Zn+Cd总量不得超过40%~50%（质量分数）。在Ag-Cu-Zn-Cd合金可添加少量Ni或Mn，可提高钎焊接头耐蚀性与热强性。代表性钎料合金有：BAg50CuZnCd、BAg45CuZnCd、BAg35CuZnCd、BAg50-CuZnCdNi、BAg40CuZnCdNi等，其性能见表12.9-9。

由于Cd的毒性，含Cd钎料已被列为慎用或禁用钎料。Sn可以取代Cd而形成Ag-Cu-Zn-Sn合金钎料。根据Ag含量不同，Sn添加量在5%~5.5%（质量分数）以内，更高Sn含量使钎料变脆。列入国家牌号的合金有：BAg56CuZnSn、BAg34CuZnSn、BAg50CuZnSnNi等。虽然Ag-Cu-Zn-Sn钎料无公害，但其熔化温度与Ag-Cu-Zn-Cd有差异，其钎焊性能与力学性能也不如含Cd合金。Ga也可以取代Cd而形成Ag-Cu-Zn-Ga钎料，代表合金有：Ag-10Cu-16Zn-10Ga（钎焊温度620℃）、Ag-10Cu-10Zn-18Ga（钎焊温度590℃）、Ag-20Cu-7Zn-15Ga（质量分数）（钎焊温度620℃）等，其性能与Ag-16Cu-17.8Zn-26Cd-0.2Ni钎料相当。但由于Ga为稀散元素，资源少，价格高，这类含Ga钎料应用较少，也未列入国家标准。

Ag-Cu-Zn和Ag-Cu-Zn-Cd类钎料中的Zn、Cd组元蒸气压高，易挥发，不适于真空钎焊。

2.3.3 Ag-Cu-Sn（In）合金钎料

在Ag-Cu-Sn和Ag-Cu-In三元系中，富Ag-Cu的三元共晶合金熔点分别为620℃和600℃。这两个三元系的相结构大体与Ag-Cu-Zn系相似，为避免在三元合金中出现脆性电子化合物，三元合金钎料中Sn和In的总含量一般应低于30%（质量分数），由此构成了其熔点在550~750℃之间的一系列Ag-Cu-Sn和Ag-Cu-In合金钎料。这类钎料具有低熔点和低蒸气压（如600℃蒸气压约为6.5×10^{-5} Pa），适于真空电子器件和真空腔体的钎焊，包括Cu、Ni、钢、可伐合金等同种或异种金属之间的钎焊，也可用于Ti和不锈钢的钎焊。它们可作单独钎料，也可作为Ag-28%Cu（质量分数）钎料的下一级钎料使用。高Sn或高In含量的合金虽可进一步降低熔点，但使合金脆性增大、加工困难，钎焊性能也变差。

在含58%~62%Ag（质量分数）和17%~23%Cu合金中添加5%~18%In和2%~15%Sn（In+Sn≤20%），可组成Ag-Cu-In-Sn中温度钎料，其液相线温度大多低于600℃。在Ag-Cu-In-Sn合金中添加少量Ni（质量分数0.1%~0.5%）可进一步改善钎焊润湿性和钎焊接头热强性。常用的Ag-Cu-In、Ag-Cu-Sn和Ag-Cu-In-Sn系合金钎料已列入国家标准，见表12.9-9。

2.3.4 Au-Cu-Li合金钎料

Li是表面活性剂，能提高Ag-Cu钎料的润湿性。Li的氧化物能与许多氧化物反应形成低熔点复合化合物，它的氢氧化物几乎能溶解所有氧化物，并呈薄膜覆盖金属表面起保护作用。因此，Li构成了自钎剂的必要条件。向Ag-Cu合金中添加少量Li（≤0.5%Li（质量分数））便形成了具有一定自钎能力的自钎剂钎料。再添加少量Ni可进一步提高钎焊接头热强性与耐蚀性。这类钎料尚未制定国家标准，表12.9-4列出含Li自钎剂钎料的组成与性能。这类钎料可在氩气保护下钎焊不锈钢，工件工作温度可达400℃。

表12.9-4　Ag合金自钎剂钎料的组成与性能

钎料牌号	成分（质量分数）/%				熔化温度/℃	钎焊温度/℃
	Ag	Cu	Li	Ni		
BAg92CuLi	92±1	余量	0.5±0.1	—	779~881	881~980
BAg72CuNiLi	72±1	余量	0.5±0.1	1.0±0.5	780~800	880~940
BAg72CuLi	72±1	余量	0.5±0.1	—	760	800
Ag97Li	97	—	3	—	600	800

2.3.5 Ag-Cu-Ti合金钎料

Ti及其氢化物具有强的化学活性，对氧化物、硅酸盐等具有较强的亲和力，可用于氧化物和非氧化物陶瓷与各种无机材料的连接。向Ag-Cu合金中添加Ti和In（In可进一步降低熔点和提高润湿性）可组成活性Ag-Cu-Ti和Ag-Cu-In-Ti钎料，可用于钎焊金属-陶瓷和陶瓷-陶瓷。某些钎料合金的组成与性能列于表12.9-5。它们均未列入2002年颁布的国家钎料标准。

表12.9-5　Ag-Cu-In-Ti活性钎料的成分与性能

序号	合金成分（质量分数）/%				熔化温度/℃	钎焊温度/℃
	Ag	Cu	Ti	In		
1	余量	27.5	2~5	—	780~810	850~950
2	余量	34.5	1.5	—	770~810	850~950
3	余量	19.5	3	5	730~760	850~950
4	余量	27.5	1.3	14	—	675~700
5	余量	—	1	1	950~960	1 030

2.4 低银中温钎料

2.4.1 Cu-Ag-Si合金钎料

为了节约钎料合金中Ag含量和降低钎料成本，自20世纪80年代起世界上许多国家发展了含低Ag并具有低蒸气压的Cu-Ag-Si合金钎料。Ag-Si为两个单质元素形成的简单共晶，Si在Cu中最大固溶度5.3%Si（质量分数），超过这个含量形成一系列脆性电子化合物。因此，在这个三元系中，Si含量应控制在5%（最好3%）（质量分数）以下，Ag控制在45%（质量分数）以下，并在满足应用要求的前提下应尽可能减少Ag含量。Si组元可提高Cu-Ag合金的润湿性，含Si低于3%（质量分数）的Cu-Ag-Si合金具有良好塑性。向Cu-Ag-Si合金中添加1%~5%Fe（质量分数）（或Co、Ni），可提高接头强度，添加1%~4%Sn（质量分数）（或In），可降低熔点。某些Cu-Ag-Si钎料合金性能列于表12.9-6。

表12.9-6　Cu-Ag-Si钎料的成分与性能

序号	钎料成分（质量分数）/%						熔化温度/℃	钎焊温度/℃
	Cu	Ag	Si	Ni	Fe	Co		
1	余量	25	3.5				746~835	~850
2	余量	34	2.5				746~840	~850
3	余量	40~45	3.0	1.5~4.5			742~833	~850
4	余量	45	1.0~3.0	0.3	0.8	0.4	757~927	850~950

Cu-Ag-Si合金钎料蒸气压（600℃约为（1~4）$\times10^{-6}$ Pa），低于BAg72Cu和BAg60CuSn钎料，在许多基体上的润湿性能也优于Ag-Cu系钎料。Cu-Ag-Si合金系列钎料可在真空或氢气氛中钎焊可伐、无氧铜、不锈钢、镀镍不锈钢等基材。

2.4.2　Cu-Ag-P 合金钎料

向 Cu-P 钎料中添加 Ag 可降低钎料熔点、增大流动性、提高抗腐蚀性、韧性和加工性。Cu-Ag-P 钎料大致含 78%～95%Cu、0～15%Ag 和 5%～7%P（质量分数），也有钎料合金含 Ag 达 30%（质量分数）。可向 Cu-Ag-P 钎料中添加 Sn 或 Sn＋Ni 以进一步降低熔点和节约 Ag 用量。某些 Cu-Ag-P 钎料性能列于表 12.9-7。BCu91PAg 钎料韧性好，高温流动性好，低温填充间隙大；BCu89PAg 钎料流动性降低，可钎焊 0.05～0.13 mm 间隙；BCu80PAg 钎料韧性高，适于钎焊导电性要求高和钎缝不易控制的零件。Cu-Ag-P 钎料主要用于钎焊 Cu 与 Cu 合金，也可钎焊 W、Mo 等难熔金属。

表 12.9-7　Cu-Ag-P 钎料成分与性能

钎料牌号	化学成分(质量分数)/%				熔化温度/℃	抗拉强度/MPa	电阻率/μΩ·cm
	Cu	P	Ag	Sn(Ni)			
BCu91PAg	余量	7.0±0.2	2±0.2	—	645～810	—	—
BCu89PAg	余量	5.8～6.7	5±0.2		650～800	519	23
BCu80PAg①	余量	4.8～5.3	15±0.5		640～815	500	12
BCu80PSnAg	余量	5.3±0.5	5±0.5	10±0.5	560～650	—	—
Cu83PSnAg	余量	7	6	4	626～670	—	—
Cu77PNiAg	余量	7	9.7	5.7(Ni)	591～643		

① 按 GB/T 1876—2002 国家标准，BCu80PAg 亦为 BAg15CuP。

2.5　含 Mn、Al 的银合金钎料

Al 和 Mn 在银中有大的固溶度，作为钎料使用的 Ag-Mn 和 Ag-Al 合金成分一般落在固溶体区内。Al 和 Mn 也可作为合金元素加入 Ag-Cu 中构成 Ag-Cu-Al 和 Ag-Cu-Mn 共晶钎料。

Mn 加入 Ag 中升高合金熔点、改善钎料对不锈钢、钛合金等工件的润湿性并提高接头强度。Ag-15% Mn 和 Ag-14.5%Mn-0.5%Li（质量分数）两种钎料钎焊不锈钢与耐热合金，接头具有良好高温性能，工作温度可达 480～650℃，可钎焊薄件与蜂窝结构。含 40%～80% Ag（质量分数）的 Ag-Cu-Mn 钎料对 W 和 WC 有良好润湿性和较高钎焊强度（150～190 MPa）。Mn 也可加入 Ag-Cu-Zn 系钎料合金中。Mn 易氧化并有高蒸气压，含 Mn 钎料只宜在保护气氛中钎焊。另外，含 Mn 钎料有钎缝腐蚀倾向。

Ag-Al 合金钎料有良好抗高温氧化和抗盐雾腐蚀的性能，并与 Ti 的合金化反应较弱。因此，Ag-5% Al －（0.5%～1.0%）Mn（质量分数）钎料很适合钎焊 Ti 合金薄壁构件，钎焊接头强度达到 600～800 MPa（与钎缝间隙有关），抗剪强度达到 170～190 MPa。工业中也采用高 Al 含量的 Ag-30% Al-5%Cu（质量分数）钎料，它具有填充性好、钎焊接头强度高（钎焊 Ti 合金抗拉强度达 800～1 000 MPa，抗剪强度达 470 MPa）和工作温度高（480℃）等优点，缺点是接头韧性与耐蚀性较差，只适于对接头韧性与抗蚀性要求不高的钛件的钎焊。表 12.9-8 列出了某些未列入国家标准的 Ag-Mn 和 Ag-Al 系钎料合金的成分与性能，已列入国标的钎料参见表 12.9-9。

表 12.9-8　Ag-Mn 和 Ag-Al 系钎料合金的成分与性能

序号	化学成分（质量分数）/%						熔化温度/℃
	Ag	Al	Mn	Cu	Li	Ni	
1	95	5	—	—	—	—	780～850
2	94.5	5	0.35～0.3	—	0.15～0.2	—	899
3	87.8	12	0.2	—	—	—	—
4	65	30	—	5	—	—	—
5	85	—	14.5	—	0.5	—	～950
6	60	—	20	20	—	—	740～760
7	65	—	4.5	28	—	2.5	752～785
8	40	—	10	50	—	—	820～840

表 12.9-9　我国贵金属及其合金钎料国家标准（GB/T 18762—2002）中 Ag 合金钎料

牌号	主要成分（质量分数）/%							杂质/% ≤
	Ag	Cu	Zn	Mn	Sn	Ni	其他	
BAg962	≥99.99	—	—	—	—	—	—	0.01
BAg94AlMn780/825	余量	—	—	0.7～1.3	—	—	Al：4.5～5.5	0.15
BAg72Cu779	余量	27～29	—	—	—	—	—	0.15
BAg72CuLi766	余量	27～29	—	—	—	—	Li：0.25～0.5	0.15
BAg72CuLi780/800	余量	27～29	—	—	—	—	Li：0.8～1.2	0.15
BAg50Cu780/875	余量	49～51	—	—	—	—	—	0.15
BAg45Cu780/880	余量	54～56	—	—	—	—	—	0.15
BAg70CuZn690/740	余量	19.5～20.5	9～11	—	—	—	—	0.2
BAg70CuZn730/755	余量	25～27	3～5	—	—	—	—	0.2
BAg65CuZn671/719	余量	19～21	14～16	—	—	—	—	0.2
BAg50CuZn690/775	余量	32～34	15～17	—	—	—	—	0.2
BAg45CuZn675/745	余量	29～31	24～26	—	—	—	—	0.2
BAg25CuZn700/800	24～26	余量	33～35	—	—	—	—	0.2
BAg10CuZn815/850	9.5～10.5	余量	36～38	—	—	—	—	0.2
BAg50CuZnCd625/635	余量	14.5～15.5	15～17	—	—	—	Cd：18～20	0.2
BAg45CuZnCd605/620	余量	14.5～15.5	14～18	—	—	—	Cd：23～25	0.2

续表 12.9-9

牌号	主要成分（质量分数）/%							杂质/% ≤
	Ag	Cu	Zn	Mn	Sn	Ni	其他	
BAg35CuZnCd605/700	余量	25～27	19～23	—	—	—	Cd：17～19	0.2
BAg50CuZnCdNi630/690	余量	14.5～16.5	13.5～17.5	—	—	2.5～3.5	Cd：15～17	0.2
BAg40CuZnCdNi590/605	余量	15.5～16.5	17.5～18.5	—	—	0.1～0.3	Cd：25.5～26.5	0.2
BAg56CuZnSn620/650	余量	21～23	15～19	—	4.5～5.5	—	—	0.2
BAg34CuZnSn730/790	余量	35～37	25～29	—	2.5～3.5	—	—	0.2
BAg50CuZnSnNi650/670	余量	20.5～22.5	26～28	—	0.7～1.3	0.3～0.65	—	0.2
BAg40CuZnSnNi634/640	余量	24～26	29.5～31.5	—	2.7～3.3	1.3～1.65	—	0.2
BAg20CuZnMn740/790	19.5～20.5	余量	33～37	4.5～5.5	—	—	—	0.2
BAg49CuZnMnNi625/705	余量	15～17	21～25	6.5～8.5	—	4～5	—	0.15
BAg61CuIn630/～705	余量	23～25	—	—	—	—	In：14.5～15.5	0.15
BAg63CuIn655/736	余量	26～28	—	—	—	—	In：9.5～11.5	0.15
BAg62CuInSn553/571	余量	17.5～18.5	—	—	6.5～7.5	—	In：12.5～13.5	0.15
BAg58CuInSn	余量	21～23	—	—	9.5～10.5	—	In：9.5～10.5	0.15
BAg77CuNi780/820	余量	19～21	—	—	—	2.5～3.5	—	0.15
BAg63CuNi785/820	余量	31～33	—	—	—	4.5～5.5	—	0.15
BAg56CuNi790/830	余量	41～43	—	—	—	1.5～2.5	—	0.15
BAg30CuP	29.5～30.5	余量	—	—	—		P：4.5～5.5	0.2
BAg25CuP650/710	24.5～25.5	余量	—	—	—	—	P：4.5～5.5	0.2
BAg15CuP640/815	14.5～15.5	余量	—	—	—	—	P：4.5～5.5	0.2
BAg80CuMn880/900	余量	9.5～10.5	—	9.5～10.5	—	—	—	0.2
BAg40CuMn740/760	余量	39～41	—	19～21	—	—	—	0.2
BAg20CuMn730/760	19.5～20.5	余量	—	19～21	—	—	—	0.2
BAg85Mn960/970	余量	—	—	14.5～15.5	—	—	—	0.2
BAg65CuMnNi780/825	余量	27～29	—	4.5～5.5	—	1.5～2.5	—	0.2
BAg68CuSn730/842	余量	27～29	—	—	4.5～5.5		—	0.15
BAg60CuSn600/720	余量	29～31	—	—	9.5～10.5	—	—	0.15
BAg56CuSnMn660/720	余量	30～32	—	2.5～3.5	9.6～10.5	—	—	0.15
BAg68CuPd807/810	余量	26～28	—	—	—	—	Pd：4.5～5.5	0.15
BAg58CuPd824/852	余量	31～33	—	—	—	—	Pd：9.5～10.5	0.15
BAg65CuPd845/880	余量	19～21	—	—	—	—	Pd：14.5～15.5	0.15
BAg52CuPd867/900	余量	27～29	—	—	—	—	Pd：19.5～20.5	0.15
BAg54CuPd900/950	余量	20～22	—	—	—	—	Pd：24.5～25.5	0.15

注：钎料主要杂质为 Pb、Zn 和 Cd。若需方对其他有害杂质有特殊要求，由供需双方协商解决。

2.6 Ag-Pd 和 Ag-Cu-Pd 合金钎料

作为钎料，Ag-Pd 系合金主要是含量 < 30% Pd（质量分数）的固溶体型合金，其液相线温度高于 1 000℃，属高温钎料（见本章钯系合金钎料）。Ag-Cu-Pd 三元钎料合金则是在 Ag-Cu 共晶系中添加质量分数在 30% 以下的 Pd 所形成，其液相线温度低于 950℃，属中温钎料。Ag-Pd 和 Ag-Cu-Pd 系合金钎料的熔化温度分布见图 12.9-2。

在 Ag-Cu-Pd 合金钎料中，Pd 组元提高熔化温度和增强合金及钎焊接头的高温强度和抗氧化性。这类合金钎料具有好的润湿性与流动性以及低的蒸气压，可用于电真空器件的钎焊。在 Ag-Cu-Pd 合金钎料中添加 Ni、Mn 等元素可进一步改善润湿性与热强性。Ag-Cu-Pd 系钎料已列入国家标准，主

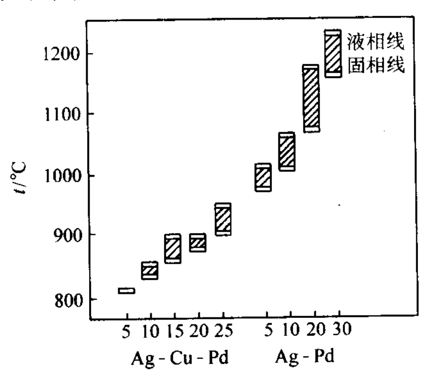


图 12.9-2 Ag-Pd 和 Ag-Cu-Pd 系钎料熔化温度

要牌号有 BAg68CuPd、BAg65CuPd、BAg58CuPd、BAg54CuPd 和 BAg52CuPd 等，其组成与性能见 12.9-9。

2.7　银合金钎料国家标准与牌号

我国贵金属及其合金钎料国家标准（GB/T 18762—2002）中列入了应用范围较广和应用量大的 48 个银与银合金钎料标准，它们涉及 Ag、Ag-Cu、Ag-Al、Ag-Mn、Ag-Cu-Li、Ag-Cu-Zn、Ag-Cu-In、Ag-Cu-Sn、Ag-Cu-Ni、Ag-Cu-Mn、Ag-Cu-Pd、Ag-Cu-Zn-Cd、Ag-Cu-Zn-Cd-Ni、Ag-Cu-Zn-Sn、Ag-Cu-Zn-Mn、Ag-Cu-In-Sn 等合金系。表 12.9-9 列出了这 48 个合金的组成与熔化温度。在钎料牌号中，B 是硬钎料代号，随后是基本元素及其含量、添加金属元素和钎料的固相线与液相线温度。如 BAg65CuZn671/719 表示：钎料中 Ag 含量为 65%（质量分数），Cu 和 Zn 为添加金属元素，固相线温度 671℃，液相线温度 719℃。Ag 合金钎料合金中还有大量未列入国标的合金，其中某些钎料合金已列入表 12.9-2 ~ 表 12.9-8 中。某些常用的 Ag 合金钎料的性能列于表 12.9-10。

某些 Ag 基合金钎料对 H62 黄铜、T2 钢和不锈钢母材钎焊接头的抗拉强度和剪切强度列于表 12.9-11。

表 12.9-10　某些主要 Ag 基合金钎料的性能

钎料牌号	抗拉强度 /MPa	电阻率 /μΩ·m	钎料牌号	抗拉强度 /MPa	电阻率 /μΩ·m
BAg72Cu	375	0.022	BAg10CuZn	451	0.065
BAg70CuZn	353	0.042	BAg50CuZnCd	419	0.072
BAg65CuZn	384	0.086	BAg40CuZnCdNi	392	0.069
BAg50CuZn	343	0.076	BAg35CuZnCd	411	0.069
BAg45CuZn	386	0.097	BAg50CuZnCdNi	431	0.106
BAg25CuZn	353	0.069			

表 12.9-11　某些 Ag 合金钎料对母材钎焊接头的抗拉强度和剪切强度①　MPa

钎料牌号	钎料合金成分（质量分数）/%	钎焊母材		
		H62	T2	不锈钢
BAg72Cu779	Ag-28Cu	343 ~ 392（176 ~ 245）	196 ~ 245（176 ~ 196）	342 ~ 392（176 ~ 245）
BAg70CuZn730/755	Ag-26Cu-4Zn	343 ~ 392（176 ~ 245）	195 ~ 245（176 ~ 196）	343 ~ 392（176 ~ 245）
BAg50CuZn690/775	Ag-34Cu-16Zn	343 ~ 392（176 ~ 245）	196 ~ 245（176 ~ 196）	343 ~ 392（176 ~ 245）
BAg45CuZn675/745	Ag-30Cu-25Zn	343 ~ 392（176 ~ 245）	196 ~ 245（176 ~ 196）	343 ~ 392（176 ~ 245）
BAg50CuZnCd625/635	Ag-15Cu-16Zn-19Cd	343 ~ 392（196 ~ 294）	196 ~ 245（176 ~ 196）	392 ~ 441（196 ~ 294）
BAg40CuZnCdNi590/605	Ag-16Cu-18Zn-26Cd-0.3Ni	343 ~ 392（176 ~ 245）	196 ~ 245（176 ~ 196）	343 ~ 392（176 ~ 245）
BAg10CuZn815/850	Ag-53Cu-37Zn	—	—	368（198）
BAg25CuZn700/800	Ag-41Cu-34Zn	—	—	343（190）
BAg65CuZn671/710	Ag-20Cu-15Zn	—	—	382（197）
BAg35CuZnCd605/700	Ag-26Cu-21Zn-18Cd	—	—	360（194）
BAg50CuZnCdNi630/690	Ag-15.5Cu-15.5Zn-3Cd-16Ni	—	—	428（216）

① 括号前的数字为抗拉强度，括号内的数字为剪切强度。

3　金与金合金钎料

3.1　金合金钎料的体系与特性

Au 合金钎料包括广泛的合金体系，主要有低温共晶型（Au-Si、Au-Sn、Au-Ge、Au-In 等）、中温共晶型（Au-Ag-Cu、Au-Ag-Cu-Zn 等）和中高温固溶体型（Au-Ag、Au-Cu、Au-Ni、Au-Pd 系等）钎料，它们主要用于铜与铜合金、镍、钨、钼、石墨、不锈钢、可伐合金、饰品材料、牙科材料的钎焊，在电子工业、航空航天工业、军事工业和装饰工业中广泛应用。

Au 合金钎料的主要特点有：①除饰品钎焊用含 Zn 的合金外，Au 合金钎料蒸气压低，在熔化温度蒸气压一般为 10^{-6} ~ 10^{-7} Pa；②优良的耐蚀性与抗氧化性；③良好的流散性与浸润性；④好的高温稳定性，钎焊时一般不形成氧化膜与脆性相；⑤钎焊强度高。它的缺点是密度大，成本高。因此 Au 合金钎料特别适于钎焊在腐蚀环境和高真空系统中使用的元件或器件。

3.2　低熔点共晶型金合金钎料

Au 与 Si、Sn、Ge、Sb、Ga、In 等元素都形成低熔点合金，具有优良流动性与浸润性、优良的导电导热性以及耐蚀性，能满足微电子元器件与电路的高可靠性要求，是微电子工业用重要钎料。

Au-3.15%Si（质量分数）共晶合金（熔点 363℃）和 Au-2%Si（质量分数）（熔化温度：363 ~ 800℃）亚共晶合金钎料能实现 Si 或 GaAs 芯片与基片之间的共晶结合和低阻欧姆接触，是常用的半导体模片钎料。欧姆接触可保证良好的导电导热性，不影响随后热压键合丝的键合质量。在使用 Au-Si 钎料时，应选用与 Si 芯片具有相同线胀系数的基片材

料，如可伐合金、Al_2O_3、Wo、W等，以免钎焊时热应力使Si芯片开裂。Au-12%Ge（质量分数）共晶（熔点356℃）和Au-7%Ge（熔化温度：350～780℃）也是用于半导体模片连接的钎料，也能与基片形成良好欧姆接触，可保证良好导热导电性，不影响热压键合丝的键合质量。Au-Ge钎料在氢气氛中对镀Au可伐的润湿性最好，对镀Ag、镀AgAl、Cu、Ni、4J29可伐的润湿性则次之，而对Al、Mo、W、不锈钢不润湿。Au-20%Sn（质量分数）共晶合金（熔点：280℃）具有低蒸气压，良好浸润性与流动性以及优良导热性与耐蚀性，主要用来气密封半导体晶体管，可获得高可靠装配（见图12.9-3）。Au-20%Sn（质量分数）钎料也适用于GaAs装置的模片钎焊，只要在GaAs元件上施以金属化，使之在GaAs与钎料之间形成阻挡层。最合适的金属膜是Au-Ge-Ni或Au/Ti多层膜。在Au-20%Sn钎料中添加3.4%Ga（质量分数）所形成的三元合金钎料可直接钎焊镀Au膜的GaAs元件，并可改善钎焊质量，提高钎焊强度和热强型（保持到380℃，见图12.9-4）。在Au-20%Sn合金中添加20%～30%Ag（质量分数），合金仍保持低的熔化温度，形成Au-Sn-Ag软钎料。

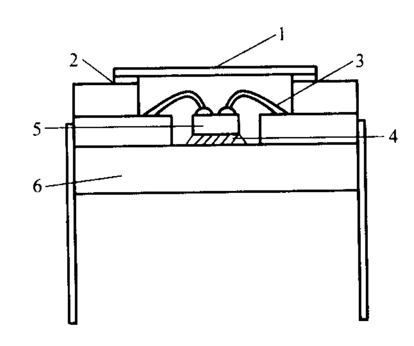


图12.9-3 Au-Si和Au-Sn钎料在半导体晶体管中的应用

1—镀金可伐；2—Au-Sn钎料；3—键合Au丝；
4—Au-Si钎料；5—IC基片；6—陶瓷

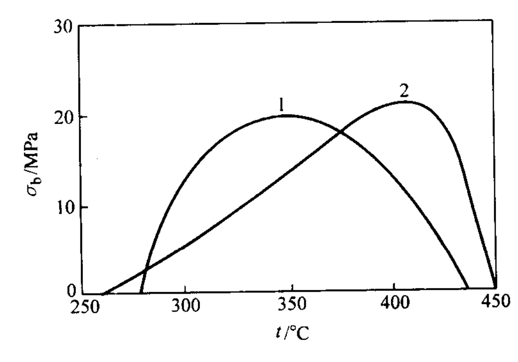


图12.9-4 Au-Sn和Au-Sn-Ga钎料对Au/Ti金属化GaAs钎焊接头的抗拉强度

1—Au-20Sn；2—Au-19.3Sn-3.4Ga

半导体具有p型与n型传导性，在钎焊过程中也要求具有相同传导性的钎料。一般地说，Au与Ⅲ族元素（如Ga、In）形成的合金是具有p型传导性质的钎料，Au与V族元素（如As、Sb）形成的合金具有n型传导性质。具有相同传导性质的半导体与钎料之间有良好电接触。Au-In合金熔化温度超过450℃，As为有害元素，因而Au-In和Au-As钎料较少使用，Au-Si、Au-Sn、Au-Ge、Au-Sb钎料已列入了国家标准（见表12.9-12）。

3.3 中高温型金合金钎料

这类钎料主要有Au-Ag、Ag-Cu、Ag-Ni、Au-Pd二元合金和以它们为基础添加少量Fe、Cr、Mn、Ta、Mo、In等组元形成的三元或多元合金，具有优良钎焊性能，在电子、航空和航天工业中得到广泛应用。

3.3.1 Au-Ag合金钎料

含Ag量在20%～40%（质量分数）的Au-Ag合金的液相线温度介于950～1 050℃，具有极好导电导热性和耐蚀性，可用作钎料。

3.3.2 Au-Cu合金钎料

Au与Cu在高温区形成连续固溶体，其液-固相线的温差很小，液相线温度介于910～1 100℃，因而可发展一系列不同成分的固溶体型钎料。含20%Cu（质量分数）的BAu80Cu是工业上广泛应用的钎料，其主要物理性能是：密度17.25 g/cm³，抗拉强度470 MPa，硬度250HV，电阻率14.2 μΩ·cm，伸长率17%。Au-Cu系合金在400℃以下低温区出现脆性有序相，这既给合金的加工与生产带来困难，又导致接头强度降低甚至脆断。因此在加工与钎焊过程中应避免有序相出现。向Au-Cu合金中添加少量Fe，可以减小有序化倾向；添加Ag、Cd、In、Zn、Ni、Pd、Pt等第三组元，可以调整钎料合金熔点，改善润湿性能和抗蚀性，提高钎焊强度与质量，由此发展可一系列Au-Cu系多元合金钎料。

Au-Cu系钎料不含易挥发组元，具有适中熔点、低蒸气压与高耐蚀性，很好流动性与填隙性能，对Cu、Ni、Fe、Co、Ta、Nb、Mo、W、可伐与不锈钢等金属都有良好浸润性，广泛应用于高真空器件的钎焊。由于Au-Cu合金与上述金属及其合金母材之间的相互作用小，不会发生溶蚀等缺陷，因而可以钎焊上述母材薄件。Au-Cu钎料合金还具有好的延性，可容易加工成带、片、丝、箔等型材，使用方便。高Cu含量的钎料可以节约Au用量与降低钎料成本，但钎料的耐蚀性则由此而降低。

3.3.3 Au-Ni合金钎料

Ni加入Au使合金液、固相线降低，在含17.5%Ni（质量分数）处液、固相线几乎重合并达到950℃最低温度。之后，随Ni含量升高，液、固相线升高且其间隔增大。因此，16%～45%Ni（质量分数）的Au-Ni合金是商用钎料合金，其中以含17.5%Ni及其附近成分的Au-Ni合金应用最广泛。Au-18%Ni合金的钎焊性能最好，它在钎焊时不产生偏析，即使与Ni基或Fe基合金钎焊也不形成脆性相，钎焊接头强度高与抗蠕变性能好，耐蚀性高，主要用于钎焊航空发动机叶片，在飞机、导弹和卫星制造及在电子工业中都有广泛应用。含量超过45%Ni（质量分数）的Au-Ni合金，不仅熔化温度升高，而且流动性变差，不适与用作钎料。

向Au-Ni合金中添加Ta、Mo等元素可提高钎料熔化温度达到1 200～1 400℃，可钎焊难熔金属与石墨；添加Cu可改善钎料流动性与润湿性，用于电子元件一级钎焊；添加少量Cr可提高钎焊接头抗氧化性，可用于航空与火箭中器件的钎焊。

与Au-Cu合金钎料比较，Au-Ni合金钎料具有更高的热强性，更好的耐腐蚀性和抗氧化性，它的主要缺点是密度大，价格高，这使其应用受到限制。采用高Ni合金钎料虽可降低成本，但耐蚀性与钎焊性能下降。Pd合金钎料可作为Au-Ni合金钎料代用品。对某些工作温度较低的零部件的钎焊，某些Cu合金也可代替Au-Ni合金钎料。

3.3.4 Au-Pd合金钎料

Au-Pd系连续固溶体合金的液、固相线温度间距很小，构成了发展钎料合金的基础。这类钎料合金具有较高熔点与耐蚀性，良好流动性与可加工性，常用作高温技术中的钎料。Au-Pd合金钎料的强度与硬度不高，但可通过钎焊后低温时效处理有序强化予以补偿。

向Au-Pd合金中添加Ni所形成的三元连续固溶体具有良好塑性与耐蚀性，可用作钎料，用于钎焊真空密封器件。

商业钎料合金有：Au-40Pd-40Ni（熔化温度：1 185～1 200℃）、Au-25Pd-25Ni（～1 120℃）和 Au-22Ni-8Pd（质量分数）（～1 045℃）等。向 Au-Pd 合金中添加 Ti 可提高钎料活性，可在保护气氛中钎焊 Mo 合金。

3.3.5 Au-Ag-Cu 合金钎料

Au-Ag-Cu 钎料合金成分范围很广，Cu 含量一般介于 10%～50%，Ag 含量介于 1%～35%（质量分数），其熔点介于 780～950℃，可用作电子管一级钎焊的钎料和其他电真空钎料。Au-Ag-Cu 也是制备饰品材料和牙科材料用钎料的基础合金，本章下面将予以专题讨论。

3.4 金合金钎料的国家标准与牌号

上述 Au 合金系中含有大量钎料合金，这里不可能一一列出。按贵金属及其钎料合金的国家标准（GB/T 18762—2002），常用的 Au 和 Au 合金钎料有 19 个牌号，见表 12.9-12。某些未列入国家标准的 Au 合金钎料列于表 12.9-13。

表 12.9-12　国家标准（GB/T 18762—2002）中 Au 和 Au 合金钎料①

牌号	主要成分（质量分数）/%					
	Au	Cu	Ni	Ag	Sn	其他
BAu1064	≥99.99	—	—	—	—	—
BAu82.5Ni950	余量		17～18			
BAu82Ni950	余量	—	17.5～18.5	—	—	—
BAu55Ni1010/1160	余量	—	44.5～45.5	—	—	—
BAu80Cu910	余量	19.5～20.5	—	—	—	—
BAu60Cu935/945	余量	39.5～40.5	—	—	—	—
BAu50Cu955/970	余量	49.5～50.5	—	—	—	—
BAu40Cu980/1010	39.5～40.5	余量	—	—	—	—
BAu35Cu990/1010	34.5～35.5	余量	—	—	—	—
BAu10Cu1050/1065	9.5～10.5	余量	—	—	—	—
BAu35CuNi975/1030	34.5～35.5	余量	2.5～3.5	—	—	—
BAu75AgCu885/895	余量	19.5～20.5	—	4.5～5.5	—	—
BAu60AgCu835/845	余量	19.5～20.5	—	19.5～20.5	—	—
BAu30AgSn411/412	29.5～30.5	—	—	29.5～30.5	余量	—
BAu88Ge356	余量	—	—	—	—	Ge：11.5～12.5
BAu80Sn280	余量	—	—	—	19.5～20.5	—
BAu99Sb	余量	—	—	—	—	Sb：0.8～1.2
BAu99.5Sb	余量	—	—	—	—	Sb：0.3～0.7
BAu98Si370/390	余量	—	—	—	—	Si：1.5～2.5

① 表中 BAu1064 钎料杂质总含量应低于 0.01%（质量分数），其他牌号 Au 合金钎料杂质（Pb、Zn、Cd）总含量应低于 0.15%（质量分数）。若需方对其他有害杂质有特殊要求，由供需双方协商解决。

表 12.9-13　某些未列入国家标准的 Au 合金钎料

序号	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	序号	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃
1	Au-6Cu	965～970	11	Au-25Ni	950～990
2	Au-37.5Cu	930～940	12	Au-35Ni	950～1 070
3	Au-62.5Cu	980～1 000	13	Au-22Ni-6Cr	975～1 038
4	Au-70Cu	995～1 020	14	Au-22Cu-8.9Ni-1Cr-0.1B	960～980
5	Au-80Cu	1 018～1 040	15	Au-13Pd	1 260～1 300
6	Au-15.5Cu-3Ni	～910	16	Au-25Pd	1 375～1 400
7	Au-19Cu-1Fe	905～910	17	Au-40Pd	1 440～1 460
8	Au-30Ag	1 030～1 040	18	Au-22Ni-8Pd	～1 045
9	Au-20Ag-30Cu	831～846	19	Au-40Pd-40Ni	1 185～1 200
10	Au-10Ag-40Cu	862～880	20	Au-5Pd-25Cu	940～967

3.5　金合金饰品钎料

Au 合金饰品用钎料，除应满足对钎料的一般要求外，还必须满足饰品对成色和颜色的要求，如钎料必须与饰品保持一致的颜色和相近的含金量，钎料的熔点必须低于饰品合金熔点并能满足分级钎焊的要求。

3.5.1　颜色开金钎料合金

1）Au-Ag-Cu-Zn 系钎料合金　由第 13 章已知颜色开金饰品由 Au-Ag-Cu 或 Au-Ag-Cu-Zn 系合金制备。采用 Au-Ag-Cu 系合金钎料，可以保证钎料与饰品相同组成与一致的颜色，但必须调整 Ag∶Cu 比例以降低钎料熔点。如对 14K 和 18K Au 合金，1∶1.47 和 1∶2.57 的 Ag/Cu 比；对 10K 合金，1.39∶1 的 Ag/Cu 比可构成低熔点钎料合金设计基础。在此基础上，添加 Cd、Zn、In、Sn 等元素可进一步降低钎料合金的熔点。Cd 的熔点 321℃，它可明显地降低合金熔点，改善浸润性与流散性，历史上一直是钎料的主要添加剂，但 Cd 的毒性限制了它的应用。Zn（熔点 419℃）与饰品合金成分有很好相容性并明显降低液相线温度，是饰品钎料的主要添加剂。In、Sn 则常作为辅助添加剂使用。

2）Au-Ag-Ge-Si 系钎料合金　随着 Ge + Si 含量增高，Au-Ag-Ge-Si 合金的熔点线性降低，由此可制备一系列 8K（白色）、14K（淡黄色）和 18K（黄色）共晶型钎料，其液相线温度介于 445～675℃。另一方面，随着 Ge + Si 含量增高，合金的加工性变差，但除含 13.2%Ge（质量分数）以上的 18K 合金外，上述三种开金合金均可进行热加工和一定程度冷加工。这类钎料适合钎焊不含 Cu 的饰品合金，其纯度、颜色和工作温度都符合要求，钎焊接头亦有一定塑性。在钎焊含 Cu 饰品时，钎料中的 Ge、Si 与 Cu 反应形成脆性铜锗与铜硅化合物。

3）高开金低熔点 Au-Ge-Si 合金钎料　前面所述 Au 基软钎料合金中，为 Au-12%Ge（质量分数）（熔点：356℃）合金呈淡黄色；Au-3.5%Si（熔点：363℃）呈金黄色。它们可制作 23K 和 21K 低熔点钎料。在 Au-Ge-Si 三元系中，相应于 22K 纯度的共晶合金成分（质量分数）是 Au-6.6%Ge-1.7%Si（熔点：362～376℃）。在铸态，该合金脆硬（硬度：220HV），不能进行加工，采用快速凝固技术可制得 100 μm 厚但仍呈脆性的微晶带材，在氮气氛中进行热处理，可得金黄色延性带材（硬度：100HV），涂镀一层厚约 2 μmAu，可焊接 22K 饰品合金并具有良好颜色匹配，焊接接头具有高的强度和好的抗蚀性。23K　Au-Si、22K　Au-Ge-Si 和 21K　Au-Ge 合金钎料还可以膏状形式使用。

4）950Au 钎料　以 95%Au 和 5%（质量分数）其他元素组成的合金，称为 950Au（22.8K）。这类钎料合金 Au 含量高，颜色与纯金饰品接近或相匹配，其熔点却低于纯金，可制作成稳定膏状钎料，适于纯度为 99.95%～99.99%金饰品的钎焊或分级钎焊。

颜色开金合金钎料品种很多，表 12.9-14 列出了部分开金合金钎料，这些合金呈淡黄色和黄色。通过调整合金成分，如增加合金成分中 Ag 含量和添加 Ni、Cd 等元素，还可获得绿色和绿黄色。表 12.9-15 列出了部分 950Au 合金钎料。

表 12.9-14　部分颜色（淡黄色或黄色）开金合金钎料

合金	合金成分（质量分数）/%									溶化温度 /℃
	Au	Ag	Cu	Zn	Sn	Ge	Si	Ga	In	
23K	96.5	—	—	—	—	—	3.5	—	—	363～363
22K	92.5	—	—	—	—	6.0	1.5	—	—	362～374
22K	91.7	—	—	—	—	6.6	1.7	—	—	362～376

续表 12.9-14

合金	合金成分（质量分数）/%									溶化温度 /℃
	Au	Ag	Cu	Zn	Sn	Ge	Si	Ga	In	
21K	88.0	—	—	—	—	12.0	—	—	—	356～356
21K	87.5	2.0	8.5	—	—	—	—	2	—	740～898
21K	87.5	—	10.5	—	—	—	—	2	—	734～885
21K	87.5	—	8.5	—	—	—	—	—	4	786～894
21K	87.5	—	5.5	5.0	—	—	—	2.0	—	677～813
21K	87.5	—	4.5	4.0	4.0	—	—	—	—	662～813
21K	87.5	2.0	3.0	7.5	—	—	—	—	—	785～837
21K	87.5	—	5.5	4.8	—	—	—	—	2.2	751～840
18	75.0	12.0	8.5		5.0					826～887
18	75.0	6.0	10.0	7.0					2.0	765～781
18K	75.0	9.0	6.0	10.0	—	—	—	—	—	730～783
18K	75.0	6.0	11.0	8.0	—	—	—	—	—	797～804
18K	75.0	5.0	9.3	6.7	—	—	—	—	4.0	726～750
18K	75.0	2.8	11.2	9.0	—	—	—	—	2.0Cd	793～822
18K	75.0	21.7	—	—	—	—	3.3	—	—	500～520
18K	75.0	20.1	—	—	—	2.5	2.4	—	—	500～508
18K	75.0	14.3	—	—	—	10.0	0.7	—	—	450～455
18K	75.0	18.0	—	—	—	5.0	2.0	—	—	470～495
18K	75.0	16.0	—	—	—	7.5	1.5	—	—	450～468
18K	75.0	21.7	—	—	—	—	3.3	—	—	500～520
16K	66.7	15.0	15.0	3.3	—	—	—	—	—	796～826
16K	66.6	10.0	6.4	12.0	—	—	—	—	5.0Ni	718～810
14K	58.33	17.50	15.67	6.0	2.5	—	—	—	—	757～774
14K	58.33	14.42	13.00	11.75	—	—	—	—	2.50	685～728
14K	58.3	18.0	12.0	11.7	—	—	—	—	—	720～754
14K	58.33	20.0	18.67	3.0	—	—	—	—	—	795～807
14K	58.3	20.8	19.0	1.9						793～830
12K	50.0	30.5	17.5	2.0						775～806
10K	41.67	33.25	23.85	1.23	—	—	—	—	—	777～795
10K	41.7	32.0	16.3	10.0	—	—	—	—	—	724～749
10K	41.67	29.4	22.18	4.25	2.5	—	—	—	—	743～763
10K	41.7	24.0	16.3	9.0	—	—	—	—	9.0Cd	643～702
8K	33.3	31.0	28.0	7.7	—	—	—	—	—	737～808
8K	33.3	40.5	17.0	6.6	—	—	—	—	2.6Cd	722～749

3.5.2　白色开金钎料合金

白色开金钎料品种与数量相对较少，主要有如下合金系（见表 12.9-16）。

1）低熔点共晶合金　低熔点共晶型钎料，如 19K　Au-20%Sn（质量分数）合金为白色，18K　Au-25%Sb（质量分数）合金为灰白色，适合于钎焊白色高开金饰品，但钎缝结构含脆性化合物。

2）Au-Cu-Ni-Zn 系合金　以 Au-Ni 系中低熔点合金成分为基础，添加 Zn 降低熔点，添加 Cu 改善加工性，构成 Au-Ni-Cu-Zn　18K 钎料合金。

表 12.9-15　950Au（22.8K）钎料合金的组成与性能

序号	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	铸态硬度 HV	颜色	序号	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	铸态硬度 HV	颜色
1	Au-5Zn	816～877	97	淡黄	6	Au-1Cu-3Zn-1Si	363～827	109	黄色
2	Au-3Cu-2Si	362～704	143	深黄	7	Au-1Cu-3Cd-1Si	363～899	77	黄色
3	Au-3Zn-2Si	365～624	88	黄色	8	Au-2Ag-3Si	363～584	122	黄色
4	Au-4Ge-1Si	353～810	100	深黄	9	Au-4.5Zn-0.5Si	406～847	72	黄色
5	Au-1Cu-4Zn	848～927	40	黄色	10	Au-4.7Zn-0.3Si	418～858	82	黄色

3）Au-Ag-Cu-Ni-Zn合金　选择Au-Ag-Cu系白色合金成分为基础，添加Zn、Ni漂白剂，构成14K、10K和8K钎料合金。因Ni不溶于Ag，成分设计应避免出现两相，这类钎料合金不宜添加Sn、In等低熔点元素，因它们导致脆性或严重偏析使加工困难。

4）Au-Ag-Ge-Si合金　如上所述，Au-Ag-Ge-Si系中某些18K、14K和8K合金呈黄白色或白色，也可用作白色K金饰品的钎料。

表 12.9-16　部分白色开金钎料合金

合金K数	合金成分（质量分数）/%							熔化温度/℃
	Au	Ag	Cu	Ni	Zn	Ge	Si	
18K	75.00	—	1.00	16.5	7.5	—	—	888～902
18K	75.00	—	6.5	12.0	6.5	—	—	803～834
14K	58.33	15.75	11.0	5.0	9.92	—	—	800～833
14K	58.33	15.75	5.0	5.0	15.92	—	—	707～729
10K	41.67	30.13	15.10	12.0	1.10	—	—	800～832
10K	41.67	28.10	14.10	10.0	6.13	—	—	736～784
10K	41.7	30.00	8.3	5.00	15.00	—	—	702～732
8K	33.3	42.00	10.00	5.00	9.70	—	—	721～788
8K	33.3	57.5	—	—	—	7.50	1.70	675～
8K	33.3	55.90	—	—	—	10.00	0.80	642～
14K(黄白色)	58.5	36.3	—	—	—	2.5	2.7	608～
14K(黄白色)	58.5	32.6	—	—	—	7.5	1.4	557～
14K(黄白色)	58.5	34.4	—	—	—	5.0	2.1	582～
14K(黄白色)	58.5	38.0	—	—	—	—	3.5	636～

3.6　铂合金饰品与制品用金合金钎料

Pt合金饰品可采用Au合金和Pt合金钎料钎焊，见表12.9-17。

表 12.9-17　Pt与Pt合金饰品用Au合金钎料

钎料合金	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	钎料合金	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃
Au①	纯Au	1 063	Au-Pd-Pt	48Au-42Pd-10Pt 37.5Au-42.5Pd-20Pt	1 510 1 570
Au-Pt②	所有成分	1 063～1 769	Au-Ag-Pd	45Au-45Ag-10Pd 20Au-50Ag-30Pd	1 120 1 260
Au-Pd	80Au-20Pd 60Au-40Pd	1 300 1 420	Pt-Ag	33Pt-67Ag 25Pt-75Ag	1 200 1 150

① 当颜色不重要时，Au是优良钎料。

② Au含量>70%时，钎料显示黄色。

3.7　金合金牙科钎料

在牙科修复中需要将修复的各个部件组合起来，最常用的技术是钎焊。牙科钎料的性能应满足以下一些要求：对被焊件润湿性好；与母材电位差小以减小在口腔环境中电化学腐蚀；钎料颜色与母材相匹配；液相线温度低于母材100～200℃并能适应分级钎焊；不形成脆性钎焊接头等。根据牙科合金的组成不同，牙科钎料合金大体可分为Au基合金和Ag基合金，其中，常用的是Au基合金。

1）Au基合金钎料　牙科Au合金钎料主要成分为Au、Ag和Cu，Au含量可介于40%～85%，另添加少量低熔点金属以降低合金熔点，如2%～3%Sn、2%～4%Zn或Cd（质量分数）等。添加Ni、Mn、Pd等元素则可制备“白色”钎料合金。在Au-Ag-Cu系合金中，高Ag含量的钎料具有更好的流动性和渗透性，多用于装配钎焊；高Cu含量钎料具有更高硬度与强度，多用于修补点焊。高Au含量的钎料合金抗蚀性好而硬度较低，而低Au合金性能正相反。承受高应力的部件应用低Au含量钎料。牙科Au合金钎料主要有Au-Ag-Cu、Au-Ag-Pd和Au-Cu-Ni三个合金系（见表12.9-18），其中某些Au-Ag-Cu合金钎料的性能见表12.9-19。

2）Ag基合金钎料　Ag合金钎料熔点低，润湿性好，价格便宜，但硬度低，在口腔内耐蚀性与抗变色性较差。主要

表 12.9-18　牙科钎焊合金的组成与性能

合金系	合金成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	铸态硬度 HB	钎料对象
Au-Ag-Cu系： 低开金型 普通型 高开金型	 40～45Au，30～35Ag，15～20Cu，2～3Sn，2～4Zn（Cd） 60～65Au，12～22Ag，12～22Cu，2～3Sn，2～4Zn（Cd） 75～80Au，5～15Ag，5～15Cu，0～3Sn，0～4Zn（Cd）	 690～810 724～835 750～870	 140 110 80	 低开金，烤瓷合金 一般用途 高开金，金铂合金
Au-Ag-Pd系	20～30Au，20～40Ag，15～25Cu，10～20Pd，5～15Zn	800～900	—	金银钯合金
Au-Cu-Ni系（白色合金）	40～50Au，15～20Cu，15～20Ni，15～20Zn，5～10Mn	850～900	—	钴铬合金，镍铬合金，18-8不锈钢
Ag合金：中温 低熔点	40～50Ag，15～25Cu，10～20Zn，0～3Sn，少量Ni、Mn 少量Ag，70～80Sn，少量Zn、Cd	620～780 200～400	— —	同Au-Cu-Ni系 铸造银合金

有Sn-Ag系软钎料和Ag-Cu-Zn系中温钎料，用于铸造牙科Ag合金和贱金属齿科合金（见表12.9-18）。

表12.9-19 某些牙科Au-Ag-Cu合金钎料的成分与性能

合金（质量分数）/%	液相线温度/℃	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa		伸长率/%	
		软态	硬态	软态	硬态	软态	硬态
80.9Au-8.1Ag-6.8Cu-2.1Zn-2.0Sn	870	144	—	262	—	18	—
72.9Au-12.1Ag-10Cu-3Zn-2Sn	835	168	542	252	585	7	<1
66.1Au-12.4Ag-16.4Cu-3.4Zn-2Sn	805	206	542	312	585	12	<1
65.4Au-15.4Ag-12.4Cu-3.9Zn-3.1Sn	785	189	385	298	440	14	1
65Au-16.3Ag-13.1Cu-3.9Zn-1.7Sn	799	210	540	308	645	9	<1
50Au-23Ag-15Cu-9Zn-3Sn	700	251	645	373	666	18	3
参考合金：20%Au基体合金	—	340	545	475	625	7	3
参考合金：26%Au基体合金	—	375	580	500	670	7	3

4 钯合金钎料

Pd与许多金属形成广阔的固溶体，如Pd与Ag、Au、Cu、Ni形成的二元合金是连续固溶体，Mn在Pd中固溶度达21.5%Mn（摩尔分数）。由这些元素与Pd所形成的Pd基或含Pd合金构成Pd合金钎料的主体，统称Pd系钎料。Pd系钎料具有如下一些特点：①延性好，可以容易地加工成片、丝、箔等型材，使用方便；②对基体的溶蚀性小，晶间渗透倾向性小，可钎焊薄件；③具有良好的抗腐蚀性与抗氧化性；④含Pd组元提高钎料熔点，改善钎料的润湿性。

4.1 电子工业用Pd-Ag和Pd-Ag-Cu合金钎料

Pd-Ag合金液、固相线间隔温度较小（≤60℃），原则上全部合金都可用作钎料，而常用的钎料含Pd量（质量分数）在80%以下。在电子工业使用的Pd-Ag钎料含Pd量一般在30%以下。Pd-Ag与Pd-Ag-Cu钎料合金熔化温度分布在810~1 235℃范围内（见图12.9-2）。

Pd-Ag与Pd-Ag-Cu钎料的蒸气压低，对多种金属有良好的润湿性，可按其熔点高低分级钎焊各种电子零件，在电子工业中广泛应用。它们也可代替Au-Cu或Au-Ni钎料使用。

4.2 含Ni、Mn的高温耐热型钎料

4.2.1 Pd-Ni合金钎料

在Pd-Ni连续固溶体中，含40%Ni（质量分数）合金的液、固相线重合并处于最低熔点（1237℃），可用作钎料。该合金热稳定性好，对Ni基耐热合金具有优良润湿性及低的化学浸蚀与弱的晶界渗透性。添加Cr可进一步提高热稳定性，添加少量Si可降低熔点，添加Li、B可改善润湿性。这些合金可用于钎焊耐热合金、难熔金属、硬质合金和石墨等。含2%~9%Ti、30%~75%Pd（质量分数），余为Ni的Pd-Ni-Ti合金可作钎焊金属陶瓷-金属（或金属陶瓷）的钎料。

4.2.2 含Mn的Pd系合金钎料

含Mn的钎料一般用来钎焊高温工作的零件。在Pd系钎料中，含Mn的钎料有：Ag-（20~35）Pd-（2.5~5.0）Mn、Pd-48Ni-31Mn、Cu-20Pd-15Ni-10Mn、Cu-30Pd-15Mn-20Ni（质量分数）等。它们主要用于钎焊燃气涡轮机的叶片，钎焊接头的高温强度高，工作温度可达600~800℃，也用于焊接表面容易形成致密氧化膜的含Cr、Ti的合金以及W、Mo等金属。Pd-Ni-Mn钎料还可抵抗钠和钠钾共晶浸蚀，可以钎焊Ti、Zr、Nb和Ni基高温合金。因此，这些含Mn的钯合金钎料在航天航空、冶金、化工、核能等工业及其高温技术中得到应用。因Mn易氧化，仅适于在保护气氛中钎焊。

4.3 钯合金钎料国家标准（GB/T 18762—2002）

Pd系合金钎料近年来获得充分重视和较大的发展，许多新钎料合金正不断开发出现。许多Pd合金钎料已列入国家标准，表12.9-20列出了国家标准中所列的钯合金钎料牌号。几种含Pd钎料对不锈钢母材的钎焊接头强度列于表12.9-21。

表12.9-20 国家标准（GB/T 18762—2002）中Pd合金钎料牌号

牌号	主要成分（质量分数）/%						杂质/%≤
	Pd	Ag	Cu	Mn	Ni	Au	
BPd80Ag1425/1470	余量	19.5~20.5	—	—	—	—	0.15
BPd33AgMn1120/1170	32.5~33.5	余量	—	2.5~3.5	—	—	0.15
BPd20AgMn1071/1120	19.5~20.5	余量	—	4.5~5.5	—	—	0.15
BPd18Cu1080/1090	17.5~18.5	—	余量	—	—	—	0.15
BPd35CuNi1163/1171	34.5~35.5	—	余量	—	14.5~15.5	—	0.15
BPd20CuNiMn1070/1105	19.5~20.5	—	余量	9.5~10.5	14.5~15.5	—	0.15
BPd8Au1190/1240	7.5~8.5	—	—	—	—	余量	0.15
BPd25AuNi1121	24.5~25.5	—	—	—	24.5~25.5	余量	0.15
BPd60Ni1237	余量	—	—	—	39.5~40.5	—	0.15
BPd21NiMn1120	20.5~21.5	—	—	30~32	余量	—	0.15
BPd34NiAu1135/1166	33.5~34.5	—	—	—	余量	29.5~30.5	0.15

表12.9-21 含Pd钎料对不锈钢母材的钎料接头强度 MPa

钎料合金①	母材：1Cr18Ni9Ti			母材：1Cr18Ni11Nb		
	400℃	500℃	600℃	400℃	500℃	600℃
BAg68CuPd807/810	150	120	80	—	—	—
BAg58CuPd824/852	200	200	160	—	—	—
BPd21NiMn1120	280	250	200	340	320	275

① 钎料合金成分参见表12.9-9和12.9-20。

5 铂与钌合金钎料

5.1 铂合金钎料

Pt与大多数过渡金属形成广阔固溶体，其中与Fe、Co、Ni、Pd、Rh、Ir、Au、Cu形成连续固溶体。从其熔化特性而言，其中许多合金都可用作钎料。这些Pt合金的熔点高，耐腐蚀性强，对难熔合金如W、Mo、Nb、Ta及硬质合金等具有

很好的浸润性，可用于这些难熔金属及其合金的钎焊。铂合金作为钎料的缺点是密度大、价格高，因而很难用作商业钎料，但对于某些特殊应用，Pt合金仍是可选择的优良钎料。

Pt-Ir合金在高温为连续固溶体，975℃以下发生固相分解，因而可时效硬化。Pt-Ir合金液相线与固相线温度相差很小，尤其是Ir在20%（质量分数）以下的合金，因而有很好流散性，对铂族金属、难熔金属及其合金有很好浸润性，可用作上述基体材料的高熔点钎料。某些Pt-Ir合金的性能列于表12.9-22。

表12.9-22 某些Pt-Ir合金的性能

合金成分（质量分数）/%	熔点/℃	密度/$g \cdot cm^{-3}$	硬度HB		比例极限/MPa		抗拉强度/MPa		伸长率/%	
			退火态	硬态	退火态	硬态	退火态	硬态	退火态	硬态
Pt-5Ir	1 775	21.5	90	140	150	370	280	490	27	2
Pt-10Ir	1 778	21.6	130	180	230	380	380	630	26	2.5
Pt-15Ir	1 791	21.6	160	230	—	—	520	840	—	—
Pt-17.5Ir	1 800	21.7	180	250	—	—	530	870	—	—
Pt-20Ir	1 815	21.7	200	265	420	700	700	1 000	20	2.5

微波电子器件栅极行波管的阴极是采用多孔钨体与钼支持筒钎焊成一体，然后在1 700℃浸渍盐而组成。这要求钎料具有高熔点且对W、Mo具有好的钎焊性能。含10% Ir（质量分数）以上的Pt-Ir合金熔点在1 800℃左右，具有优良的抗腐蚀性与抗氧化性，且有良好加工性能可制成所需要的零件，因而可用于微波行波管阴极的钎焊。

5.2 Mo-Ru合金钎料

Pt-10Ir用作微波行波管阴极钎焊，因其熔点偏低，有时不能完全满足阴极制作工艺的要求，因而发展了具有更高熔点的Mo-Ru合金钎料。

根据Mo-Ru合金部分相图（见图12.9-5），Mo-41.6% Ru（摩尔分数）合金为共晶合金，其熔点为1 955℃。共晶及其附近合金具有良好流散性和对W、Mo的浸润性，是微波行波管阴极钎焊的较理想钎料，已被世界各国采用。因Mo-Ru合金含脆性σ相，不易加工成材，一般以粉末、膏状或粉末冶金制件使用。

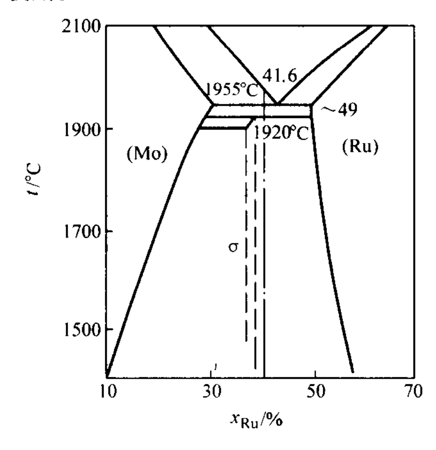


图12.9-5 Mo-Ru合金相图

6 贵金属合金膏状钎料

膏状钎料是由钎料粉末、助钎剂和载体配制而成的膏状混合物。一般地说，所有贵金属合金钎料都可以制成膏状钎料，尤其是那些难加工的合金，更多以膏状钎料使用。钎料粉末是组成膏状钎料的主体，要有一定的粒度分布，一般取100目（149 μm）、200目（74 μm）、250目（63 μm）、300目（46 μm）、325目（45 μm）和325（45 μm）以下粒度几个等级，以适用不同应用与涂层方法。如丝网印刷时一般取200～325目合金粉，而模板印刷时可取颗粒度稍大一些的粉末。合金粉末一般取球形。根据钎焊后金属沉积量的要求，膏状钎料中合金粉末含量一般在75%～90%（质量分数）左右。钎料粉末对氧含量和杂质含量也有严格要求，如含O_2量低于0.06%～0.08%，杂质含量低于0.5%等。助钎剂应具有足够活性，能有效清除钎料粉末表面和被焊金属表面的氧化物和促进钎料在母材上的润湿与铺展，但又不能腐蚀钎料和母材。用于电子器件钎焊的焊膏，其中的助钎剂及钎焊后残留物，不能污染电子元器件，不能影响其电学性能。载体实际上是一种黏结剂，以保证焊膏有足够的黏度与黏附性。良好的载体能保护钎料粉末和助钎剂不被氧化、不受腐蚀和不受潮解，在钎焊温度它能挥发干净而不留残渣。优良的膏状钎料不含对人体健康有害的组成物或挥发物，焊后工件易于清洗，焊膏储存寿命6个月以上。

对银合金钎料而言，制成膏状使用的钎料主要是含Ag的软钎料（见表12.9-3）和中温Ag基合金钎料，如Ag-Cu-Zn和Ag-Cu-In等。锡铅系及含Ag的锡铅系钎料的助钎剂主要是由松香（如水白松香）和活化剂（如有机酸、有机胺或胺的卤氢酸盐等）组成，按其活性可分为R型（无活性）、RMA型（中等活性）、RA型（完全活性）、SRA型（超活性）等。Ag合金中温钎料的助钎剂主要是由氟化钾、硼酸盐和（或）它们的复杂盐类组成的混合物，它们既可用于膏状钎料也可用于型材钎料作助钎剂，钎焊温度可达871℃。在膏状钎料中，Pb-Sn合金系膏状钎料应用最广泛。一般的Pb-Sn合金或含少量Ag或Sb的合金焊膏，钎焊温度180～350℃，可在大气条件下采用火焰、炉中焊等方式钎焊Ag、Ni、Cu及Cu合金、碳钢、不锈钢、可伐合金及镀Ag、镀Ni、镀Cu、镀Zn的部件。还有专为钎焊电子元件而设计的低温膏状钎料，其熔化温度180～265℃，钎料温度220～310℃。这种焊膏与一般低温Pb-Sn焊膏的主要区别在于对助钎剂要求严格和对钎料粉末氧含量及杂质含量的更严格限制。这类焊料不腐蚀、不污染半导体元器件中硅片及其他电子材料，焊后残渣极少，易于用有机溶剂清洗，如63Sn-34.5Pb-2.5Sb（熔点189℃）、59.5Sn-34.5Pb-6Ag（熔点177℃）和42Sn-42Pb-14Bi-2Ag（熔点160℃）等。不同粒度的钎料粉末可制成不同规格的钎料膏，可采用丝网印刷或模板印刷用于混合波导联结集成电路和镀Ag电极的钎焊，而96.5Sn～3.5Ag（熔点221℃）钎料膏则适合于更高温度的钎焊。如同型材钎料一样，随着含Pb、Cd等有害钎料合金及其膏状钎料逐渐被禁用，膏状含Ag无Pb软钎料和银合金中温钎料将有更大发展空间。

原则上讲，任何Au合金钎料也都可以制成膏状钎料，但从实用性来看，金合金膏状钎料以开金合金为主。可采用雾化法、球磨法等各种方法制备成分和粒度均匀的开金合金粉末，粒度控制在100 μm以下，配以助焊剂和载体制成焊膏，用于开金合金饰品、表壳表带和其他装饰品钎焊，也可用于钎焊其他金属材料，如不锈钢等，因而也用于航空和其他工业中非真空焊的部件。

对于脆性的Mo-Ru合金，通常可采用共沉积法或机械合金化等方法制备合金粉末，再配以具有较高溶化温度的载体和钎剂制成膏状焊料。

膏状钎料的主要优点是：①使用方便，可用手工、机械和印刷法施加焊膏，适于火焰焊、炉中焊、浸渍焊、高频焊及电接触焊等；②适应性强，特别适于钎焊几何形状不规则或结构复杂的元器件；③可以均匀定量布料，保证接头性能稳定，有利于降低成本，节约焊膏用量；④对于某些焊件，

可用炉中焊代替浸渍焊，改善劳动条件；⑤易于实现钎焊机械化，提高生产率；⑥许多不能加工成形的脆性合金都可制粉做成焊膏，有利于扩大钎料品种，甚至可以填补钎料系列中某些空白温区。膏状钎料的缺点是不适于真空钎焊。

7 常用贵金属合金钎料的适用性与钎焊方法

贵金属合金钎料体系与品种繁多，熔化温度分布区间近 2 000℃，对大多数基体材料都具有很好浸润性与钎焊性，几乎可以钎焊所有金属和陶瓷材料。表 12.9-23 显示了常用贵金属钎料合金对某些基体材料的可钎焊性与钎焊方法。应根据钎焊产品的应用环境与要求、钎焊条件和价格因素，正确选择与使用贵金属合金钎料。

表 12.9-23 贵金属合金钎料的适用性与钎焊方法

基体材料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
铜	○○ △×	○○ ○×	○○ ○○	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	△○ △○	×× ××	○○ ○○	×× ××	×× ××	×× ××	△○ ○△	○○ ○○
铜基合金	○○ △×	○○ ○×	○○ ○○	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	△○ △○	×× ××	○○ ○○	×× ××	×× ××	×× ××	△○ ○△	○○ ○△
低碳钢	×× ××	×× ××	△○ △△	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	△○ △○	○○ ○△	○○ ○○	△○ △△	○○ ○○	△○ △○	△○ △△	△○ △△
碳钢	×× ××	×× ××	△○ △△	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	×○ △△	○○ ○△	○○ ○○	△○ △△	○○ ○△	△○ △○	△○ △△	△○ △△
合金钢	×× ××	×× ××	△○ △△	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	○○ ○×	×△ △△	○△ △△	○○ ○△	△△ △△	○○ ○△	△△ △△	△△ △△	△△ △△
不锈钢	×× ××	×× ××	×○ ○△	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	△○ △○	△○ △○	○○ ○○	△○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	△○ ○○	△○ ○○
可锻铁	×× ××	×× ××	×△ △△	△○ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	×△ △△	△△ △△	△○ △△	△△ ×△	△△ △△	△△ △△	△△ △△	△△ △△
熟铁	×× ××	×× ××	×△ △△	△○ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	×△ △△	△△ △△	△○ △△	△△ ×△	△△ △△	△△ △△	△△ △△	△△ △△
硬质合金	×× ××	×× ××	×△ △△	△△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	×△ △△	×△ △△	△○ △△	△△ △△	△△ △△	△○ △△	△△ △△	△△ △△
镍基合金	×× ××	×× ××	×○ ○○	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	×△ △△	△○ ○○	○○ ○○	△○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○
钴基合金	×× ××	×× ××	×△ △△	△△ △×	△△ △×	△△ △×	△△ △×	×△ △△	△△ △△	×△ △△	△△ △△	△△ △△	△△ △△	△△ △△	△△ △△
钨	△× △×	△△ △×	△× ××	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	○△ ○×	△△ △△	△△ △○	△○ ○○	×○ ○○	△○ △△	△○ △△	△○ ○○	△△ △△
钼	△× △×	△△ △×	△× ××	○△ ○×	○× ○×	○× ○×	○× ○×	△△ △△	△△ △○	△○ ○○	×○ ○○	△○ △△	△○ △△	△○ ○○	△△ △△
钛	×× ××	×× ××	×△ △△	×× △×	×× △×	×× △×	×× △×	×△ ×△	×△ ××	×○ △○	×× ××	×△ ××	×△ ××	×△ △×	×△ △△
锆	×× ××	×× ××	×△ △△	×× △×	×× ××	×× ××	×× ××	×△ ×△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△
钽	×× ××	×× ××	×△ ×△	×× ××	×× ××	×× ××	×× ××	×△ ×△	×△ △△	×△ △△	×○ ○○	×△ △△	×△ △△	×○ △○	×△ △○
铍	×× ××	×× ××	×△ △△	×× ××	×× ××	×× ××	×× ××	×× ××	×△ △△	×○ ○○	×× △×	×× ××	×× ○×	×△ △×	×△ △△
铌	×× ××	×× ××	×× ×△	×× ××	×× ××	×× ××	×× ××	×× ×△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△	×△ △△

注：1. 每格四个符号：左上—火焰焊接；右上—熔炉焊接；左下—电阻焊接；右下—真空焊接

（原图示：火焰焊接 ┤├ 熔炉焊接 / 电阻焊接 ┤├ 真空焊接）

2. ○表示普遍应用；△表示可应用但不普遍；×表示不可能。

3. 贵金属合金焊料：
1，Cu-P；2，Ag-Cu-P；3，Ag-Cu；4，Ag-Cu-Zn；5，Ag-Cu-Zn-Cd；6，Ag-Cu-Zn-Cd-Ni；7，Ag-Cu-Zn-In（Sn）；8，Ag-Cu-In（Sn）；9，Ag-Pd；10，Ag-Pd-Cu；11，Pd-Ni；12，Pd-Ni-Mn；13，Pd-Ni-Cu-Mn；14，Au-Ni；15，Au-Cu。

8 贵金属焊接钎料国内外标准

8.1 中国贵金属钎料的国家与行业标准

我国已制定并发布的贵金属焊接钎料国家标准主要有(不含贵金属钎料分析与检验方法标准):

1) 电子器件用金、银及其合金钎焊料 SJ/T 10753—1996;

2) 银钎料 GB/T 10046—2000 (代替 GB/T 10046—1988);

3) 贵金属及其合金钎料 GB/T 18762—2002 该标准牌号表示方法与国际标准 ISO3677: 1992《软钎焊、硬钎焊及熔钎焊用钎料表示法》基本一致。

我国已制定并发布实施的电子行业及航天工业行业、航空工业行业、国家军用标准中关于贵金属合金钎料的标准:

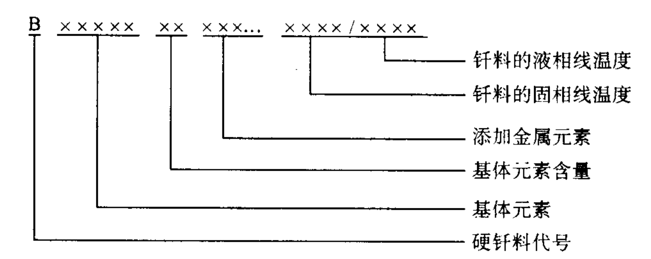
1) 银基合金 HB6771—1993;

2) 真空器件用含钯贵金属钎料规范 GJB2509—1995;

3) 真空器件用贵金属钎料规范 GJB4326—1999。

8.2 中国贵金属合金钎料牌号表示法 (GB/T 18762—2002)

1) 普通级钎料牌号表示方法



示例: BAg65CuZn671/719, 表示银基硬钎料, 银质量分数为65%, Cu和Zn为添加元素, 671为固相线温度 (℃), 719为液相线温度 (℃)。纯金属与共晶合金固相线与液相线温度相同时, 钎料的固、液相线温度表示为单一数据。

2) 真空级钎料牌号表示方法 在普通级钎料牌号B后加V, 其余表示方法与普通级钎料相同 (参见 GJB4326—1999)。

8.3 其他国家的贵金属合金钎料标准

1) ISO标准 ISO3677: 1992 软钎焊、硬钎焊及熔钎焊用钎料表示法。

2) 美国标准 美国钎料与钎焊标准包括美国焊接学会 (AWS)、美国材料试验学会 (ASTM)、美国机械工程师学会 (ASME) 及航空材料规范 (FS) 和军用标准 (MIL) 等。有关贵金属合金钎料的标准主要有:

① ASTM B32—1995 金属软钎料规范;

② ASTM E 106—1991 电子器件用金属钎料;

③ ANSI/AWS A5.8—1992 硬钎料规范;

④ ANSI/AMS 4769C—1984 硬钎料、银基;

⑤ MIL FEDO-F-496C 低熔点银基合金钎料;

⑥ QQ-S-571F-1944 软钎料, 电子级。

3) 日本标准

① JIS Z 3261—1985 银基钎料;

② JIS Z 3261—1990 银基钎料;

③ JIS Z 3266—1990 金基钎料;

④ JIS Z 3267—1998 钯基钎料;

⑤ JIS Z 3268—1998 真空钎焊用贵金属钎料。

日本钎料标准体系较系统, 具有参考价值, 我国早年制定的贵金属合金钎料标准主要参考了日本标准, 如我国银基钎料 GB/T 10046—1988 参照了日本 JIS Z 3261—1985 标准。

4) 英国标准

① BS 219—1989 软钎料规程;

② BS EN29453—1994 软钎料;

③ BS 1845—1984 硬钎焊用填充贵金属规范;

④ BS 1723—1986 硬钎焊。

5) 德国标准

① DIN 1707—1981 软钎料;

② DIN 8513 T3—1986 硬钎料。

6) 俄罗斯 (前苏联) 标准

① ГОСТ19738—1974 银钎料;

② ГОСТ11930.0—1979 硬钎料。

8.4 中国与其他国家贵金属合金钎料近似型号对照

我国贵金属及其合金钎料 GB/T 18762—2002 国家标准 (见表 12.9-9、12.9-12 和 12.9-20) 中钎料牌号的表示方法与国际标准 ISO 3677: 1992《软钎焊、硬钎焊及熔钎焊用钎料表示法》基本一致, 其中一些钎料也与其他国家的钎料型号近似。

8.4.1 Ag合金钎料型号对照

我国Ag合金钎料中某些牌号合金与其他国家相应钎料型号相近似, 参见表 12.9-24。

表 12.9-24 我国Ag合金钎料与其他国家钎料型号对照

标准	中国 GB	日本 JIS	美国 FS	美国 AWS	英国 BS	德国 DIN
标准号	10046-88 T18762-2002	Z3261-85	QQ-B-654A-91	A5.8-92	1845-84	8513-3-86
标准名称	银基钎料	银基钎料	银基钎料	硬钎料 (银基钎料)	硬钎料 (银基钎料)	硬钎料
型号	BAg45CuZnCd	BAg-1	GradeVII	BAg-1	(AG2)	(L-Ag45Cd)
	BAg50CuZnCd	BAg-1A	GradeIV	BAg-1a	AG1	L-Ag50Cd
	BAg35CuZnCd	BAg-2	GradeVIII	BAg-2	AG11	
	BAg50CuZnCdNi	BAg-3	GradeV	BAg-3	AG9	L-Ag50CdNi
	BAg45CuZn	BAg-5	BAg-5	BAg-5		L-Ag44
	BAg50CuZn	BAg-6		BAg-6		
	BAg56CuZnSn	BAg-7	BAg-7	BAg-7		L-Ag55Sn
	BAg72Cu	BAg-8		BAg-8a	AG7	L-Ag72
	BAg72CuLi	BAg-8A	BAg-8a	BAg-8a		
	BAg60CuSn	BAg-18	BAg-18	BAg-18		

8.4.2　Au 合金钎料型号对照

表 12.9-25 列出了日本和美国金合金钎料的成分标准，其中某些钎料合金成分与我国 GB/T 18762-2002 标准中 Au 合金钎料型号相近。

表 12.9-25　日本、美国和我国 Au 合金钎料相近型号对照表

日本钎料标准（JIS Z3266—1990）	日本钎料合金成分[1]（质量分数）/%				熔化温度/℃	美国钎料标准（AWS A5.8—1992）	中国钎料标准（GB/T 18762—2002）
	Au	Cu	Ni	Ag			
BAu-1	37.0～38.0	余量	—	—	990～1015	BAu-1	BAu40Cu980/1010，BAu35Cu990/1010
BAu-2	79.5～80.5	余量	—	—	890～890	BAu-2	BAu80Cu910
BAu-3	34.5～35.5	余量	2.5～3.5	—	975～1030	BAu-3	BAu35CuNi975/1030
BAu-4	81.5～82.5	—	余量	—	950～950	BAu-4	BAu82Ni950
BAu-11	49.5～50.5	余量	—	—	955～970	—	BAu50Cu955/970
BAu-12	74.5～75.5	余量	—	12.0～13.0	880～895	—	BAu75AgCu885/895

① 钎料合金杂质总含量≤0.15%。

8.4.3　Pd 系真空钎料型号对照

表 12.9-26 列出了我国与其他国家关于真空钎焊用钯系钎料合金型号的对照，我国真空钎焊用钯系钎料合金的成分与表 12.9-9 和 12.9-20 中相应钯合金钎料的成分相同，但要在牌号 B 后加 V。

表 12.9-26　我国 Pd 系钎料合金型号与其他国家相应钎料型号对照

我国国家标准（GB/T 18762—2002）	我国真空器件用标准（GJB2509—1995、GJB4326—1999）	美国标准（AWS A5.8—1992）	日本标准（JIS Z 3268—1998）	英国标准（BS 1845—1984）
BAg68CuPd	BAg68CuPd-V	BVAg-30	BVAg-30	PD1V
BAg58CuPd	BAg58CuPd-V	BVAg-31	BVAg-31	PD2V
BAg65CuPd	BAg65CuPd-V	—	—	PD4V
BAg52CuPd	BAg52CuPd-V	—	—	PD5V
BAg54CuPd	BAg54CuPd-V	BVAg-32	BVAg-32	PD6V
BPd60Ni	BPd60Ni-V	—	—	PD14V

编写：宁远涛（昆明贵金属研究所）

第 10 章　贵金属电子材料

电子材料是指电子工业使用的具有功能特性、结构特性以及物理化学性能特定要求的材料，广泛用于国民经济和现代国防建设领域。电子材料可分为功能材料和结构材料 2 类。功能材料又分为无机功能材料、有机功能材料和复合功能材料 3 类。无机功能材料包括磁、电、光、热、力，以及化学功能材料。当前，电子元器件的发展趋势是多功能、集成化、微型化和高灵敏度，这对电子材料提出了越来越高的要求。

贵金属具有良好的化学稳定性，高电导率和热导率，特有的电学、磁学、光学性能、以及催化活性，是电子工业用重要的功能材料。1786 年 Abraham Bennet 发明的金片验电器，是贵金属在电子器件中的首次应用。今天，在半导体分离器件、信息和厚膜集成电路等技术中贵金属发挥着重要的作用。铂族金属在电子工业中的部分应用列于表 12.10-1。金薄膜在电子工业中主要用于互连接、吸收基体、电极、量子点、单原子尖等。金还以镀层的形式用于气密包封，防止器件腐蚀。在纳米器件如传感器、MEMS、光电子器件中金得到越来越多的应用。

表 12.10-1　铂族金属在电子工业中的应用

制备技术	用　途	材　料
薄膜技术	半导体触点	Pt 硅化物
	半导体掺杂	Pt-B 共晶
	数据储存—磁光材料	Pt-稀土，Pt-Mn-Sb，Pt/Co，Pd/Co
	磁体	Pt/Co
	传感器—气体传感器	Pd 栅 FETs
	温度传感器	Pt
	红外传感器	Pt 硅化物，Pd 硅化物，Ir 硅化物
	显示器—电色材料	Ir 氧化物
厚膜技术	导体	Pd/Ag，Pd/Au，Pt/Au，Pt
	电阻器	RuO_2，BiRuO，Ir 氧化物
	多层电容器	Pd，Pd/Ag
超导体		超导体/PGM，PGM 壁垒层

1　半导体技术用贵金属材料

在半导体技术中，贵金属在实现欧姆接触以及化合物半导体、金属化系统和液体金属离子源制备中得到广泛应用。

金属与半导体接触，基于电流-电压特性可分为 3 种类型：具有整流特性的触点，称为肖特基壁垒（Schottky 壁垒）或整流触点（RC）；具有线性电流-电压关系的触点，称为欧姆触点（OC，接触电阻为约 $10^{-9}\sim10^{-10}\ \Omega\cdot m^2$）；无源触点（PC），除 RC 和 OC 外，集成电路面积的主要部分由在金属化系统底层和厚的绝缘层间形成的 PC 组成。

在集成电路的制作中，采用大量低熔点金属或合金（Al、In、Al-Si、Al-Cu、Al-Mg 等）、难熔过渡金属及其合金（Mo、W、Ti、Ti-W），以及贵金属及其合金。对 RC 和 OC，常用 Pd、Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd-Ti、Pd-V 等金属与半导体反应生成化合物。Au、Ag、Pd 等高电导率金属用于互连接。Pd-W 等合金用于电阻器。高电导率金属 Au、Ag、Pd、Ti，以及 Si、Al 用于电容器和金属-绝缘体-半导体（MIS）结构中的栅极。

1.1　欧姆接触用贵金属材料

由周期表Ⅲ-Ⅴ族元素，如 GaAs、InP，以及相关的三元系、四元系形成的化合物半导体在包括场效应晶体管（FET）、面结型场效应晶体管（JFET）、高电子移动晶体管（HEMT）、异质结双极晶体管（HBT）等微电子器件及光电子—长波激光二极管、光发射二极管（LED）、光探测、太阳电池等光电子器件中具有实用价值。这些器件在高电流密度下工作，尺寸要求趋于减小。为了连接半导体器件的活性区与外电路，要求触点电阻低，实现欧姆接触。由于光电子器件的尺寸小型化，对欧姆触点所用材料要求接触电阻低、热稳定性好、附着好、横向均匀，这些性能与触点的显微结构有关。

元件的低电阻欧姆接触涉及在靠近金属的半导体表面形成高度掺杂的（$>5\times10^{18}\ cm^{-3}$）半导体薄膜，在金属-半导体界面生成很薄的空耗尽层，通过场发射或形成载流子隧道，得到在零偏压时非常低的电阻。为了得到低电阻，需要金属化层组元和半导体相互扩散。采用非合金化触点或合金化触点可以得到高度掺杂的表面。前者在金属沉积前用 CVD 技术在半导体表面生长一层高度掺杂的外延层，理论上这些触点不需退火，为非合金化触点，实际上多数退火以得到优良的接触电阻值；后者采用层厚为几至几十纳米的外掺杂剂，用电子束蒸发沉积在半导体上，再加热使其扩散进入半导体，形成合金化触点，掺杂金属通常是多层金属的一部分。其他金属层包括黏附层、扩散壁垒和防止退火时氧化的覆盖层。欧姆触点的电性能由比接触电阻（$\Omega\cdot cm^2$）确定

$$\Gamma_c=(\delta V/\delta J)v=0 \qquad (12.10\text{-}1)$$

式中，V 为电压；J 为电流密度。对一个面积为 A 的均匀触点，电流密度均匀，则 $R_c=\Gamma_c/A$。

1.1.1　欧姆接触中的金

金由于其化学惰性，是半导体器件理想的接触材料，早期的Ⅲ-Ⅴ族半导体欧姆接触主要用 Au 基合金。然而，金虽然电阻值低，但稳定性和界面均匀性差，随着半导体技术的快速发展，传统的触点用金材料面临挑战，新型的金薄膜材料逐步得到应用。特别是在民用视听装置光存储器和计算机硬盘存储器中，由于器件性能不断提高，需要在蓝色到紫外波段工作的固体激光。在半导体激光器或光发射二极管（LEDs）中，当射入导带的电子进入能量较低的价带时产生光发射，Ⅱ-Ⅵ和Ⅲ-Ⅴ族化合物成为主要系统。1994 年，Ⅱ-Ⅵ族化合物 ZnSe 激光能工作 100 h 而受到高度重视。对于高密度储存，具有优良的电子和物理性能的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体 GaN 成为首选材料。自 GaN 材料开发以来，在蓝宝石上生长的 GaN 已用于 LEDs，全球高亮度 GaN LEDs 的生产能力已从几年前的 0 支迅速增加到每月 1 000 万支。至今，由于无缺陷的 GaN 晶体的生长仍存在困难，还没有商品化的 GaN 基体供固体激光用层状结构的生长。在 GaN 晶体的使用中，为了得到高的总效率，要求导线和半导体之间具有低接触电阻。由于 GaN 晶体的带隙较大（3.42 eV），很难选择功函数低的合适金属，开发接触电阻低、稳定而可靠的接触材料是一个重要问题。如果通过掺杂使靠近金属-GaN 界面的 GaN 的导带的能量大幅降低，载流子通过一个薄接触层穿过势垒就成为主要的输运机理，可以得到极低的接触电阻。在采用反应离子刻蚀清洁 n-GaN 表面后，沉积 Ti/Al/Ni/Au（15 nm/

220 nm/40 nm/50 nm)多层膜，可以得到 $8.9\times10^{-8}\ \Omega\cdot cm^2$ 接触电阻值，在退火热处理后仍能保持其低电阻率，显示了采用金基复合层对高度掺杂的 GaN 得到低接触电阻的应用前景。

1.1.2 欧姆接触中的钯

1) Pd/Ⅲ-Ⅴ族半导体系　Pd 本身可与Ⅲ-Ⅴ族半导体，如 Pd/n-InP，形成欧姆接触（接触电阻 $7\times10^{-5}\ \Omega\cdot cm^2$）。然而，Pd 通常是多层金属化的反应组元金属之一，由于易于沉积、界面结构均匀、抗氧化性良好，以及与Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体相对低的反应性增强了触点的黏附，其主要功能是作为黏附层和与底层半导体发生反应。因此，在 InP 或 GaAs 上，厚度为几十纳米的 Pd 薄膜的退火行为至关重要。在 Pd/InP 系中，Pd 薄膜在沉积和退火生长时形成非晶的三元相 $Pd_{\approx3}InP$，在约 225℃立方结构的 Pd_2InP（$L1_2$-型结构）在非晶层/ InP 界面开始形核生长；225～275℃退火后，Pd_2InP 生长为连续的外延层（40～50 nm 厚），形成成分和结构类似于 Pd_2InP 的两个其他三元系、Pd_5InP 和 Pd_2InP（Ⅱ），并外延生长；在 300～350℃所有 Pd 耗完，在 InP 上存在的惟一相为 Pd_2InP（Ⅱ）；在≥400℃退火时 Pd_2InP（Ⅱ）分解为 PdIn 和 PdP_2，它们是与 InP 接触的平衡相。在 Pd/GaAs 系中，在 Pd 沉积过程中形成六方结构的三元系 $Pd_5(GaAs)_2$，并在 GaAs 表面外延生长；在其后退火时（<250℃），该相继续生长，与 Pd 一起是主要的扩散物种；第二个三元相 Pd_4（GaAs）在较高温度退火时（直到约 350℃）形成，与 GaAs 取向一致；在 300～325℃三元系的生长使 Pd 用尽；Pd 金属化层继续退火引起三元相分解，形成二元化合物。在 GaAs 的情况下有可能形成 PdGa、$PdAs_2$、Pd_2Ga 和 Pd_2As，PdGa 和 $PdAs_2$ 是与 GaAs 接触的稳定相。

2) Ge/Pd 系　Ge/Pd 结构原用于 n-GaAs，后来用于 InP。欧姆接触的形成基于固相再生长机理。在加工中，Pd 和 Ge 相继沉积到Ⅲ-Ⅴ族半导体表面，在低温下退火，靠近半导体的 Pd 薄膜与 GaAs 反应，形成三元相 Pd_4GaAs。Ge 使三元相分解与 Pd 形成稳定的二元相 PdGe，并使 GaAs 掺杂。以 Ge 掺杂的 GaAs 在 GaAs 上外延再生长。Ge/Pd-GaAs 系退火温度为 300～500℃。对 n-和 p-GaAs，比接触电阻达 5×10^{-7}～$1\times10^{-6}\ \Omega\cdot cm^2$。为了得到均匀而稳定的接触，须保持 Ge∶Pd（原子）略 > 1，以使惟一稳定的二元相是 PdGe，防止 Pd_2Ge、$PdAs_2$ 和 PdGa 等其他二元相的生成。

1.1.3 欧姆接触中的铂

Pt/InP 系中的反应类似于 Pd/InP 系，但反应温度稍惯。在约 325℃开始形成三元非晶相；约 350℃时，在非晶层/半导体界面形成多晶的三元相（Pt_5InP）；在 400℃形成第二个三元相；在温度高于 450℃时，两个三元相分解，最后存在的相是 $PtIn_2$ 和 PtP_2。Pt/GaAs 的反应类似于 Pt/InP，在约 550℃时形成 $PtAs_2$ 和 PtGa。

Pt 在Ⅲ-Ⅴ族半导体欧姆接触中的主要应用是非合金化触点，通常含有沉积在半导体上的 Ti 层和 Pt 层，在触点退火前、后沉积 Au 允许键合和焊接。Ti 和 In、As、Ga 的反应开始于约 275℃，Ti 沉积层可改善与底层的粘接，Ti/Pt/Au 是 InP 基激光和光波导器件标准的 p-金属化层；Pt 层是 Au 的扩散壁垒，防止 450℃以下 Au 向内扩散和Ⅲ族元素向外扩散；在更高温度下，Ti 和 Pt 相互扩散。

一些金属化采用了 Pt 和 Pd，如 n-GaAs 用 Pd/Ge/Ti/Pt。对 InGaP/GaAs HBT 采用 Pd/Pt/Au/Pd 多层 p-触点。

PGM 欧姆触点列于表 12.10-2。

表 12.10-2　PGM 欧姆触点

半导体类型	触点	掺杂水平 /cm^{-3}	最小接触电阻/$\Omega\cdot cm^2$	退火温度 /℃
n-半导体	Pd-InP	1×10^{18}	7×10^{-5}	300～350
	Pd/Ge/Au-InP	1×10^{17}	2.5×10^{-6}	300～375
	Pd/Ge-InP	1×10^{17}	6×10^{-6}	400～450
	Pd/Ge-GaAs	5×10^{18}	4×10^{-7}	400～415
p-半导体	Pd/Pt/Au/Pd-InGaP/GaAs	3×10^{19}	$<10^{-6}$	415～440
	Zn/Pd/Pt/Au-AlGaAs/GaAs	—	8.5×10^{-7}	440
	Ti/Pt/Au-InGaAs	5×10^{18}	6×10^{-7}	450
	Ti/Pt-InGaAs	5×10^{18}	4×10^{-6}	450
	Ti/Pt-InGaAs	1.5×10^{19}	3.4×10^{-8}	450
	Pd/Zn/Pd/Au-InP	2×10^{18}	7×10^{-5}	420～425

1.2 化合物半导体材料

化合物半导体材料是由两种或两种以上元素以确定的原子配比形成的化合物并具有确定的禁带宽度和能带结构等半导体性质的材料。含 Ag 的三元化合物半导体材料列于表 12.10-3。

表 12.10-3　含 Ag 的三元化合物半导体材料

化合物组成	熔点 /℃	带隙 /eV	迁移率/$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$		热导率 /$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$
			电子	空穴	
$A^IB^{III}C^{VI}$	—	—	—	—	—
$AgGaSe_2$	850	1.7	1 150	—	—
$AgGaTe_2$	720	1.1	1 150	—	—
$AgInS_2$	850	1.9	1 150	—	—
$AgInSe_2$	773	1.2	1 150	—	0.03
$AgInTe_2$	680	0.96	1 150	100	—
$A^IB^{VIII}C^{VI}$	—	—	—	—	—
$AgFeSe_2$	736	0.23	>250	—	0.03
$AgFeTe_2$	875	0.53	>2 000	15	0.03

1.3 PGM 硅化物及金属化系统

将 Pt 溅射到 Si 衬底的表面，加热形成硅化物，用作半导体触点和相互连接，作为金属化材料和硅集成电路中的整流触点（Schottky）。Pt 的硅化物与 Ti、W、Ni 的硅化物一起在双极集成电路和金属氧化物半导体（CMOS）结构中得到应用。Schottky 势垒高度和接触电阻是铂族金属硅化物的重要性能，列于表 12.10-4。

表 12.10-4　PGM 硅化物的性能

硅化物	形成温度 /K	生长激活能 /eV	n-Si 上 Schottky 势垒高度/eV	电阻率 /$\mu\Omega\cdot cm$	熔点 /K	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
PtSi	>973	1.6	0.87	28～35	1 502	8
PdSi	>573	1.5	—	—	1 373	—
Pt_2Si	473～773	1.1～1.6	0.78	—	1 373	—
Pt_2Si_3(亚稳相)	—	—	0.74	—	—	—
Pd_2Si	373～973	1.3～1.5	0.74	30～35	1 603	13
Pd_4Si	770	—	—	—	—	—

续表 12.10-4

硅化物	形成温度/K	生长激活能/eV	n-Si上Schottky势垒高度/eV	电阻率/μΩ·cm	熔点/K	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$
RhSi	650	—	0.74	—	1 725	—
Rh_3Si_2	1 170~1 200	1.73~2.0	—	—	—	—
IrSi	570~770	1.9	0.93	—	—	—
Ir_2Si_3	—	—	0.85	—	—	—
$IrSi_{1.75}$	770~1 220	2.1	—	—	—	—
$IrSi_3$	1 270	3	0.94	—	>1 773	—
Ru_2Si_3	—	—	—	—	2 073	—

贵金属具有优良的抗腐蚀性、高强度、高延性、适当的热导率和电导率以及功函数；Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os与Ge、Si反应，形成在器件工作温度下稳定的化合物有很大程度上的金属型导电性能，因而是半导体和集成电路重要的金属化材料。根据其使用目的，金属化系统有单层、多层或多水平几种形式。通常，底层保持和绝缘层或半导体良好的粘接，形成具有良好性能的金属－半导体接触。其他层起着快速扩散材料间的扩散壁垒或保持高电导率、抗腐蚀等作用。目前，由于半导体器件和集成电路的工作电流和电压不断增加，并在高频下工作，对线宽和可靠性的要求也日益严格，与Si不生成化合物的Al、Ag、Au逐步为生成各种硅化物的金属，如Pd、W、Mo、Ti、V、Pt、Zr、Ta、Nb及其合金所代替。半导体集成电路中采用贵金属的金属化系统列于表12.10-5。

表 12.10-5 用于半导体集成电路的贵金属金属化系统①

金属化系统	应 用	性 能
Pt	CL, AL	$\varphi_b = 0.85 \sim 0.87$ eV, 对 Pt-nSi
		$\varphi_b = 0.25$ eV, 对 Pt-pSi
		$\rho_c = 0.20 \sim 0.22\ \Omega \cdot cm^2$, 对 nSi
		$\rho_c = 0.35 \sim 0.45\ \Omega \cdot cm^2$, 对 pSi
		$\rho_{Pt} = 13\ \mu\Omega \cdot cm$
Pt_2Si	OC	$\varphi_b = 0.75 \sim 0.85$ eV, 对 Pt_2Si-p(n)Si
		$E_{Pt_2Si} = 1.5 \pm 0.1$ eV
PtSi	OC	$\varphi_b = 0.84 \pm 0.01$ eV, 对 PtSi-nSi
		$E_{PtSi} = 1.5 \pm 0.1$ eV
Pt	DS in Si	在Si的能隙Pt得到3个受主能级：$E_c - (0.21 \pm 0.02)$eV, $E_v + (0.38 \pm 0.03)$eV, $E_v + (0.22 \pm 0.03)$eV, 一个施主能级 $E_v + (0.27 \pm 0.03)$eV。$\mu_e \approx 950(T/300)^{-2}$; $\mu_h \approx 300(T/300)^{-2.4}$
PtSi	RC(SB)	$\varphi_b = 0.85 \pm 0.03$ eV
Pt-Mo	OC	高稳定系统
PtSi-Ti(Ta)-Pt-Au	OC, CL, BL	PtSi-Si：可靠的欧姆触点；Ti：用于 SiO_2 的 AL；Au：PL；Pt：Au 和 Ti(Ta)之间的 DBL
PtSi-Mo(W)-Au(Al, Ag)	OC, CL	PtSi-Si：可靠的欧姆触点；Mo(W)：用于 SiO_2 的 AL。加热 ML 至 1 073 K，生成 WSi_2 并产生应变
PtSi-Mo(Au-5Pt)-Au	OC	PtSi-Si：可靠的低电阻率欧姆触点；Mo：用于 SiO_2 的 AL；Au-5Pt：用于 PtSi 的 AL；Au：CL, PL
Ti(Zr, V, Nb, Ta, Hf, Mo, W, Th, Ni)-Pt	OC, CL	金属层给予低电阻率欧姆接触和对 Si、SiO_2 良好的黏附；Pt：CL, PL
Ti-Pt-Au	CL, BL, BC	Ti：Si 和 SiO_2 AL, OC；Pt：Au 和 Ti 之间 DBL；Au：CL
Ni(Pt, Ti, Mo)-Au	BC	Ni(Pt, Ti, Mo)：Si 和 SiO_2 低接触电阻 AL；Au：CL, PL
Ni-Pt-Ti-W-Al	OC	Ni, Pt：Si 的 OC；Ti：SiO_2 的 AL；W：Ti 和 Al 之间的 DBL；Al：CL
Pd	OC, CL, PL	Pd：PL；随 ρ_{Si} 从 4×10^{-4} 增加到 1.98 Ω·cm，ρ_c 从 14.6×10^{-4} 增加到 $146 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot cm^2$。Pd 对 SiO_2 黏附性差，能溶解 H_2
Pd	Si 的 DS	以 Pd 掺杂引起 nSi 的 N_e 降低和 pSi 的 N_p 增加，Pd 产生 2 个受主能级：$\Delta E_1 = E_c - 0.18 \pm 0.02$ eV, $\Delta E_2 = E_v + 0.34 \pm 0.01$ eV。1 373~1 473 K 退火产生与 $= E_v + 0.34$ eV 能级一起的另一受主能级：$E_v + 0.17 \pm 0.01$ eV。1 473 K 时 Pd 在 Si 中的最大溶解度 $2.9 \times 10^{16}/cm^3$（原子）。D_{Pd} 在 Si 中为 $10^{-7} \sim 10^{-4}\ cm^2/s$
Pd_2Si-Al(Au, Pt, Pd, Ni, Ag, Cu)	OC, CL, RC(SB)	PdSi：在 $\rho_{Si} \leqslant 0.02\ \Omega \cdot cm$ 时 n(p)Si 的 OC；Pd_2Si 阻碍 Si 的迁移。$E_{Pd_2Si} = 1.5 \pm 0.1$ eV。$\rho_{Pd_2Si} \approx 40 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot cm$。$Pd_2Si$ 在 pSi(111)上引起 $\rho_c \neq 3.29 \times 10^2 \times \rho_{Si} \times (0.87 \pm 0.13)\ \mu\Omega \cdot cm^2$ ($\rho_{Si} = 0.000\ 1 \sim 0.018\ \Omega \cdot cm$)。$Pd_2Si$ 在 nSi(111)上引起 $\rho_c = 7.75 \times 10^3 \times \rho_{Si} \times (1.37 \pm 0.29)\ \mu\Omega \cdot cm^2$ ($\rho_{Si} = 0.001 \sim 0.014\ \Omega \cdot cm$), $\varphi_b = 0.74$ eV

① CL为导电层；PL为保护层；OC为欧姆触点；RC为整流触点；DS为掺杂溶质；SB为肖特基势垒；BL为梁式引线触点；BC为球形触点；AL为黏附层；ML为金属化层；MS为金属化系统；DBL为扩散壁垒；E_c为导带能量；E_v为价带能量；μ_e、μ_h为电子移动性、空位移动性；N_e为电子浓度；N_p为空位浓度；N_D为施主浓度；N_A为受主浓度；D为扩散系数。

1.4 液体金属离子源（LMIS）用 PGM 合金

LMIS 用于硅或砷化镓半导体器件作聚焦束印刷的 p－或 n－掺杂。对掺杂金属要求熔点低（< 1 000℃）、导电、蒸气压低、掺杂物的质谱不重叠。PGM 液体金属离子源列于表 12.10-6。

表 12.10-6 液体金属离子源（LMIS）用 PGM 合金

合金	功能
$Pt_{70}P_{16}Sb_{14}$	p-掺杂
$Cu_{36}P_7Pt_{33}B_{24}$	p-掺杂
$Pd_{(76-67)}As_{(24-33)}$	As 掺杂
$Pd_{40}Ni_{40}As_{10}B_{10}$	As 掺杂
$Pd_{24}Sn_{68}As_8$	As 掺杂
$Pt_{58}B_{42}$	B 掺杂
Pd_4B_6	B 掺杂
$Pt_{20}B_{30}Au_{36.5}Ge_{13.5}$	B 掺杂
$Pt_{27}B_{60}Ni_{13}$	B 掺杂
$Pt_{33}Cu_{36}P_7B_{24}$	B 掺杂
$Pd_{73}B_{27}$	B 掺杂
$Pd_{40}B_{20}Ni_{40}$	B 掺杂
$Pt_{20}B_{30}Au_{36.5}Ge_{13.5}$	Ge 掺杂

2 贵金属信息材料

信息技术的发展十分迅速，是工业现代化最主要的标志。信息材料，包括信息的探测、存储、传输、显示、运算和处理用材料，是当前最活跃的研究领域之一。

2.1 信息探测用贵金属敏感材料

传感器是感知外部热、力、电、磁、光、声等物理量和气体的信息，并将其转变为便于测量的电信号的器件，广泛用于过程的测量和控制，是发展极为迅速的智能材料系统的重要组成部分；科学技术和工业生产的发展伴随出现的环境生态问题要求对污染物质进行准确、快速探测，使传感技术在环境监测（控）中的应用也得到飞速发展。目前，世界上工业传感器的生产已达 20 000 余种。贵金属因具有特殊的电学、光学、热学等性能和催化活性，是传感技术中必不可少的敏感材料。贵金属在传感技术中的主要应用列于表12.10-7。

2.1.1 温度传感器

含贵金属的温度传感器敏感元件主要有热电偶和铂电阻温度计（请见第 8 章）。贵金属高温热电偶、低温热电偶及铂丝的性能分别列于表 12.10-8、表 12.10-9 和表 12.10-10。

2.1.2 气体传感器

人类生存需要洁净而安全的大气环境，对人类生活和工作环境中各种有害气体的快速检测和报警对治理环境、保障人身安全和健康有重要意义。贵金属因具有优良的电学性能和特殊的表面活性和催化性能，除用作气体传感器的加热器材料、电极材料和催化材料外，还用作气敏材料或气敏材料的添加元素（请见第 12 章）。

表 12.10-7 贵金属及其在传感技术中的应用

传感器	敏感元件	效应	应　用
温度传感器	热电偶	塞贝克温差电动势（Seebeck effect）效应	Pt vs PtRh，PtRh vs PtRh，Ir vs RhIr Au-Fe vs Chromel，Au-Co vs Cu-Pt
	热敏电阻	温度与电阻关系	Pt
	热双金属（触点）	热膨胀性能差	Ag，Ag-Ni，Ag-CdO 触点
	温度敏感铁氧体（触点）	居里-外斯（Curie-Weiss）效应	Ag，Ag-Ni，Ag-CdO 触点
	温度敏感熔断丝（触点）	熔点	Ag，Ag-Ni，Ag-CdO 触点
光学传感器	光阴极	光电效应	AgCsO，AgBiCsO
	掺杂半导体	光导效应	Ge/Au，Si/Au
	肖特基势垒二极管	光电动势效应	Au/(n)GaAs，PtSi/(p)Si，Ag/(p)InP
气体传感器	催化电极电阻	催化活性	Pt，Pd，Ag，Ir，RuO_2
离子传感器	固体膜电解质	离子选择性渗透	AgCl，Ag-Br，Ag-I
位移传感器	位移计	阻抗改变	Ag-Pd，Ag-Mn-Sn
	微动开关	触点	Ag，Ag-Ni，Ag-CdO
采用形状记忆合金的传感器	形状记忆合金	相转变	Au-Cd，Ag-Cd，Fe-Pd

表 12.10-8 贵金属高温热电偶测量温度

正极	负极	测温范围/℃		正极	负极	测温范围/℃	
		长期	短期			长期	短期
Pt-10Rh	Pt	1 300	1 600	Rh	Pt-20Rh	1 800	
Pt-13Rh	Pt	1 400	1 600	40Rh-Ir	Pt-20Rh		1 800～2 000
Pt-13Rh	Pt-1Rh	1 450	1 600	50Rh-Ir	Ir		2 050
Pt-20Rh	Au-Pd-Pt	1 500	1 700	60Rh-Ir	Ir		2 000
Pt-30Rh	Pt-5Rh	1 600	1 800	Ir-60Re	Ir		2 450
Pt-40Rh	Pt-6Rh	1 500	1 700	Ir-70Re	Ir		2 450
Pt-40Rh	Pt-3Rh	1 700	1 880	(Platinel) Au-35Pd	Ir		1 300

表 12.10-9　贵金属低温热电偶的性能

热电偶	灵敏度/$\mu V \cdot K^{-1}$						热电势/μV			
	273 K	90 K	76 K	20 K	4.0 K	1.0 K	4~20 K	20~76 K	76~273 K	0~273 K
Cu-Au2.1Co	43.02	37.00	35.21	16.43	4.04	1.05	171.4	1 562.5	8 123.2	9 865.3
NiCr-Au0.07Fe	22.27	18.42	17.83	16.97	12.44	8.67	254.97	926.7	-4 056	5 305.9
NiCr-Au0.03Fe	-20	-15.5	-14.5	-12.2	-13.7	—	248	107.9	3 578	—
NiCr-Au0.02Fe	20.71	14.8	13.99	14.88	13.29	9.23	248.3	718.8	—	4 593.3

表 12.10-10　不同纯度铂丝的性能

性能	温度计级纯铂	热电偶纯铂	一级纯铂	二级纯铂	三级纯铂	四级纯铂
纯度/%	>99.999	99.999	99.99	99.9	99.5	99
电阻率/$\mu\Omega \cdot cm$	9.4 (0℃)	9.81 (0℃)	10.58 (20℃)	10.6 (20℃)	11.6 (20℃)	14.9 (20℃)
电阻温度系数/$10^{-6}K^{-1}$	3 927~3 925	3 925~3 920	3 920	3 900	3 500	—
熔点/℃	1 769	1 769	1 769	1 768.5	1 765.5	—
密度/$g \cdot cm^{-3}$	21.45	21.45	21.40	21.40	21.29	—
抗拉强度/9.8 MPa	~140	~140	~140	140~160	~170	~180
对 Pt 热电势 (E^{1200}_{0})	-10	-6~4	0~30	~150	~1 000	—
硬度 HV	37~42	~40	~42	42~46	~50	~52

1) 电化学气体传感器　电化学气体传感器含有贵金属气体扩散电极、由贵金属构成的电荷收集网和催化层，可对低浓度 CO、NO_x、$COCl_2$、HCN、AsH_3、PH_3、B_2H_6、SiH_4、GeH_4 等气体作准确测定。

2) 金属氧化物半导体气体传感器　添加贵金属 Pt 或 Pd 于 SnO_2 中，因其具有的催化活性使 SnO_2 敏感材料的响应和/或选择性增强，灵敏度大大提高，并可改善低温敏感特性。该类气体传感器已广泛用于城市燃气和井下甲烷报警。采用厚、薄膜技术制作的金属氧化物半导体气体传感器因灵敏度高、选择性好、响应时间快、易于集成化，是气体传感器发展的方向。厚、薄膜气体传感器除以 Pt 或 Pd 作添加元素外，还以 Au 浆作电极，Au 丝作电极引线，RuO_2 浆作加热器。

3) 可燃性气体催化传感器　催化传感器含有已知电阻的 Pt 或 PtRh 丝绕成的线圈和贵金属催化剂，可作为甲烷、一氧化碳、乙炔、煤气、液化石油气、汽油、酒精、甲苯等可燃性气体的快速准确报警和监控，已用于化工、冶金、烤漆、石油等工业部门及家用燃气、交通安全管理等领域。目前正在研究发展与计算机结合，用模式识别解决混合气体中每一单独组份的测量以及催化剂抗中毒等问题，以开发新型高性能多用途传感器。

4) 氢气传感器　贵金属 Pd 对氢具有特殊的选择性吸附能力，而且吸附氢后产生物理性质的变化，是制作氢传感器，保证氢气安全利用的关键材料。

① MOSFET 氢传感器　MOSFET 氢传感器采用具有催化活性的 Pd (厚度为 20 nm) 与半导体-绝缘体结构结合构成氢敏感场效应晶体管 (MOSFET)、Pd-Ir 合金栅，或以 Pt-、Ir-、La-改良的 Pd-MOS 器件，用于氢泄漏报警和火灾报警，以及工业、医学等领域，可以探测空气中含量仅为 0.5×10^{-6}的氢。

② 光学氢传感器　利用 Pd 薄膜制作成可测量对光反射率变化或颜色变化的直接读数氢传感器。

③ 固体氢传感器　采用 Pd 和 Pd 合金薄膜的固体氢传感器用于以液态氢为燃料的宇宙飞船作氢泄漏报警。

5) 氧传感器　氧传感器带有 Pt 电极或 Pt 线圈及含 Pt 族金属催化剂的氧化物，可探测氧的含量。

6) 光学纤维传感器　采用 Ag-Au 络合物，涂覆于标准通信光纤表面，可用于探测挥发性有机化合物 (VOCs)，还可以探测溶解于水中的丙酮等有机物。

2.1.3　水污染探测器

采用 Ir 丝电极，可以探测水中微量的重金属 Pb (0.1nM) 和 Cd (0.5nM) 污染。

2.1.4　其他传感器

1) 铂族金属硅化物红外传感器　PGM (Pt、Pd、Ir) 硅化物肖特基势垒红外探测器 (SBD) 是一种 3~5 μm 红外探测器，目前应用最广、发展最快的是Pt:Si SBD 材料与器件。Pt:Si SBD 的势垒高度约为 0.22~0.27 eV，截止波长约为 4.6~5.6 μm。可采用硅超大规模集成电路工艺来制造高密度探测器。目前已研制了 4×4 096、16×2 048 扫描型和 512×512、640×480、1 024×1 024 无需机械扫描的凝视型焦平面阵列，是器件阵列密度最高的一种红外探测器，可用于高分辨率大面积红外成像系统，还用于远红外波段 (3~10 μm) 夜间监测和 CCD (charge coupled device) 摄像机。在红外传感器的制作中，以 p-硅作衬底，采用蒸发或溅射等物理气相沉积技术在硅表面溅射或蒸发沉积一层 PGM，将 PGM 原子扩散进入硅内，生成一层极薄的富 PGM 的硅化物薄膜层 (Pd_2Si、PtSi、IrSi 等)。经退火，再沉积介电层和 Al 镜面层构成敏感元件。铂族金属硅化物的光谱响应特性列于表 12.10-11。

表 12.10-11　PGM 硅化物的光谱响应

硅化物	波长范围/μm
Pd_2Si	≤3.6
PtSi	1~6
IrSi	3.5~10

2) 薄膜磁阻传感器　用溅射方法制作的厚度为 2 μm 的 Co-20%Pt (摩尔分数) 合金薄膜具有高矫顽力、高剩磁，和优良的耐腐蚀性，制作的磁阻传感器用于高密度磁存储系统作磁阻头，与沿用的感应式磁头不同其输出信号不依赖于介质和磁头之间的相对速度，并具有较高强度和良好的线性。

3）位移传感器 Ag-Pd合金可用作耐热传感线圈作高温位移传感器。装配有贵金属电触点的限位开关也可以作为位移传感器。

4）生物传感器 Pt及其合金广泛地用于制作血糖计、氧传感器、酶传感器、谷氨酸盐传感器、葡萄糖传感器、胆固醇传感器等生物传感器，用于临床医学监测、诊断和药物释放等。常用的含贵金属的生物传感器列于表12.10-12。

表12.10-12 常用的含贵金属的生物传感器

传感器	分子识别	信号变换
微生物传感器	Pt电极	Pt电极
抗体	抗体	Ag、AgCl电极
免疫传感器	心脂类（Cardiolipin）	Ag、AgCl电极
免疫传感器	血型物质	Ag、AgCl电极

5）国防军工用传感器 配备有空间传感器和地震波探测器的智能系统可以探测大规模杀伤性武器（WMD）的试验，从而及时抵制其扩散。由化学膜或生物膜吸附在半导体材料表面构成的微型传感器具有嗅觉、视觉、听觉和分析功能，可以将环境中存在的活性分子，如三氯乙烯、非法毒品等毒性有机排放物以及H_2和其他气体与化学膜或生物膜发生反应导致膜的电学性能或介电常数、功函数、表面电荷、偶极矩、折射率、表面声波、模数、电子/空位浓度和分布等物理性能的变化探测出来，并传输给执行机构。所谓“自认知武器”也是各种传感器、微电子器件、光电子互联高速数据传输系统和微电子机械器件的组合。在国防军工用传感技术的发展中，贵金属占有重要的地位。新近开发的Pd-SiO_2-Si探测器，其尺寸仅为10^{-3} cm^2，可以探测少到100个氢原子的存在，并探测10^{-9}量级氢气压力的变化。

2.2 电光显示材料

Ir的氧化物在施加或撤去电场（或电流）时发生式（12.10-2）和式（12.10-3）所示可逆反应，其颜色发生相应变化，是获得实用的电光材料，已用于信息显示和阳光控制窗。

$$Ir(OH)_3 - H^+ + h^+ \rightleftharpoons IrO_2 + H_2O \qquad (12.10\text{-}2)$$

$$Ir(OH)_3 + OH^- + h^- \rightleftharpoons IrO_2 \cdot H_2O + H_2O \qquad (12.10\text{-}3)$$

Ir(OH)—无色，$IrO_2 \cdot H_2O$—蓝黑色。

2.3 信息存储材料

信息存储是信息技术中极为重要的一个环节。随着信息技术从电子技术向微电子技术、再向光电子技术发展，信息存储技术也从磁存储向磁光存储、再向光存储技术发展。当前，计算机技术主要使用大约半个世纪前开发的磁存储装置，记录密度为（0.2～1）×10^8 bit/cm^2（带和盘）。磁光存储记录密度高（10^{10} bit/cm^2）、存储寿命长（10^5次）、非接触式读写且具有可擦重写性能、信噪比高、信息位价格低，作为一种新兴的信息存储手段逐步发展为光电子技术和光电子产业的支柱之一。磁光光盘存储系统发展极为迅速，在20世纪90年代与磁存储并存，在21世纪将是主要的存储技术。磁光光盘存储技术发展的关键是高密度可擦重写磁光存储介质材料。

目前国际上开发的磁光存储介质材料主要是非晶稀土（RE）-过渡金属（TM）合金薄膜。RE-TM薄膜在820 nm波长激光作用下具有良好的磁光性能，是第一代磁光存储材料，已获得实用。信息技术的发展，特别是数字彩色动态声象多媒体的开发要求信息高密度存储，光源短波化（λ = 400 nm），然而，RE-TM薄膜不适于在波长为400 nm的激光作用下工作，且抗氧化性差，长期使用稳定性差，新型磁光存储材料的研究开发是实现信息高密度存储的关键。

Co-Pt合金膜和Co/Pt、Co/Pd多层膜当厚度很薄时具有高度的垂直磁各向异性可以实现高密度存储，在400 nm波长激光作用下克耳旋转角值大、读出信号好，抗氧化抗腐蚀，是极有发展前途的第二代磁光存储介质材料。自20世纪80年代中、后期开始对Co/Pt、Co/Pd多层膜磁光存储介质材料的研究以来，Co-Pt合金膜和Co/Pt多层膜已达到或接近以下性能指标：

H_c（矫顽力）= 0.1T，θ_k（克耳旋转角）= 0.3～0.5，T_c（居里温度）≈200 K。

3 厚膜集成电路用贵金属电子浆料

3.1 贵金属电子浆料的种类和发展概况

自1948年世界上第一只晶体管发明以来，电子技术进入了一个崭新的阶段即微电子技术阶段。在微电子技术中最基本的重要材料之一就是贵金属电子浆料，又称为厚膜浆料。贵金属电子浆料通常用丝网印刷技术将其均匀地涂覆到器件所需要的基材表面上，经过烘干→烧结（固化）形成致密的线路，作为元器件得到使用。根据浆料的性质和用途，一般将贵金属电子浆料分为导体浆料、电极浆料、电阻浆料和介质浆料4种类型，每一类浆料又可以根据所需涂覆器件的种类以及生产工艺不同而分为许多品种。随着电子技术的发展，对贵金属浆料提出的新要求越来越多，相关电子浆料的性能和品种也日新月异。

3.2 贵金属粉末

贵金属粉末是制备贵金属电子浆料的基础材料，贵金属粉末性能的好坏直接影响电子浆料性能。通常用于制作电子浆料的贵金属粉末有片状银粉、超细银粉、超细金粉、超细铂粉、超细钯粉、银钯共沉淀粉、银钯合金粉和二氧化钌粉等，贵金属粉末的常用制备方法可分为化学还原法、热物理法和热物理化学法等。

1）化学还原法 在水溶液或有机溶剂中，聚乙烯吡咯烷酮（PVP）或聚乙烯醇（PVA）等高分子聚合物的保护下，将贵金属盐类进行化学还原，通过调节高分子聚合物、还原剂、贵金属盐溶液的浓度、反应物的种类以及反应过程，可以控制贵金属粉末的粒度和形状。如将$AgNO_3$、$KAg(CN)_2$等银盐用水合肼、甲酸、三乙醇胺、甲醛、甲酸钠、丙三醇、草酸、维生素C等还原，控制反应条件可得到大小和形状可控制的银粉。

2）热物理法 将贵金属在高温下蒸发，蒸气在惰性气体中冷却、形核和生长，得到贵金属粉末。利用此法已经得到了银、金、铂和钯的贵金属粉末。

3）热物理化学法 将Ag_2CO_3在一定温度下分解为Ag_2O，再通入H_2，把Ag_2O还原成银粉。利用类似方法也可得到银钯合金粉末。片状银粉通常是在银粉基础上，通过机械加工制备出来的。也有用化学还原法和电解法来制备的。

国内外典型的贵金属粉末产品的技术指标列于表12.10-13～表12.10-20。

表12.10-13 国内生产的超细银粉的性能指标

牌号	比表面 /$m^2 \cdot g^{-1}$	振实密度 /$g \cdot cm^{-3}$	松装密度 /$g \cdot cm^{-3}$	平均粒径 /μm	粒度分布[①]/μm		
					D_{10}	D_{50}	D_{90}
FAgH-1	1.5～2.8	2.0～2.5	1.0～1.4	0.18～0.7	—	—	—
SAg-75	3.5～7.0	3.0～3.5	0.8～1.2	0.1～0.2	—	—	—

续表 12.10-13

牌号	比表面 /m²·g⁻¹	振实密度 /g·cm⁻³	松装密度 /g·cm⁻³	平均粒径 /μm	粒度分布①/μm		
					D_{10}	D_{50}	D_{90}
FAgH-x	1.2～2.5	1.2～4.8	0.7～3.8	0.5～1.0	—	—	—
oocp-03	1.1～1.7	2.5～4.0	—	—	0.8	1.2	2.5
oocp-10	0.6～1.1	2.8～4.2	—	—	1.0	2.0	4.0
Ag-05	3～4	1.5～3.0	1.0～1.8	0.048	—	—	—
Ag-07	1.5～2.0	2.0～3.0	1.5～2.5	0.5～1.5	—	—	—
Ag-08	0.2～1.0	2.5～4.0	1.5～2.5	1.0～2.0	—	—	—
F-Ag-01	≥1.3	1.5～2.0	1.12～1.5	≤0.5	—	—	—
F-Ag-02	≥1.9	1.2～1.8	0.9～1.5	≤0.1	—	—	—
F-Ag-03	≥1.1	1.0～1.5	≤1.0	≥1.0	—	—	—

① 粒度分布的表示：D_{10}表示有10%的颗粒尺寸为该值，余类推。

表 12.10-14　国外生产的超细银粉的性能指标

牌号	比表面 /m²·g⁻¹	振实密度 /g·cm⁻³	SEM 粒径 /μm	粒度分布/μm		
				D_{10}	D_{50}	D_{90}
Ag7000	1.4～2.0	2.5～4.5	0.1～0.5	0.2～0.8	0.7～1.1	0.9～1.8
AgSP107	0.6～2.0	3.5～5.5	0.5	<0.6	<1.5	<3.5
AgSPF131	0.4～1.6	2.5～5.5	—	<1.5	<3.0	<6.0
SFC20ED	0.3～1.0	2.0～5.0	—	1.0	2.5	5.0
SPC	0.5～1.35	0.6～1.5	—	4.5	10.0	20.0
S7000-24	1.0～3.6	2.6～4.2	—	0.3	0.5	1.0
S7000-14	0.8～2.0	3.2～4.6	—	0.7	1.0	1.5
SP30001	0.4～1.4	3.3～3.7	—	1.6	2.5	5.0
SPK-150	2.53	0.98	0.57	2.7	5.1	9.6
SPQ-100	0.77	1.47	1.10	4.1	8.3	12.7
SPS-100	1.62	1.85	0.60	1.4	4.4	8.1
SPK-150ED	2.04	1.96	0.50	0.3	0.6	1.2
SPQ-100ED	0.73	2.63	1.2	0.9	3.0	7.4

表 12.10-15　片状银粉的性能指标

性能	比表面 /m²·g⁻¹	粒径 /μm	松装密度 /g·cm⁻³	振实密度 /g·cm⁻³	灼烧率/%	
					177℃,1 h	538℃,0.5 h
FAgL-1	0.8～1.8	≤6	1.6～2.2	2.9～3.9	≤0.2	1.10
FAgL-2	0.8～18	≤6	1.6～2.2	2.9～3.9	≤0.05	≤0.64
FAg-8921	1.3～1.9	3～6	1.5～2.0	3.0～4.0	≤0.33	≤1.0
PAg-2	1.2～1.4	6～8	1.5～2.0	2.5～3.0	≤0.2	≤0.6
Ag-12	0.5～1.0	1.0～15.0	—	2.5～4.0	—	—
Ag-13	1.2～2.5	0.05～5.0	—	1.5～2.5	—	—
Ag-#4M	0.7～1.1	0.75～1.2	24～27 (g/m³)	2.8～3.6	<0.5	<0.1
Ag-#7	0.7～1.1	0.7～1.0	22～28	2.8～3.2	<0.4	<0.3
Ag-9	0.8～1.2	0.6～0.9	22～28	2.5～3.3	0.25	0.2
Ag-15ED	0.8～1.1	0.7～1.0	30～36	3.7～4.4	0.3	0.3

续表 12.10-15

性能	比表面 /m²·g⁻¹	粒径 /μm	松装密度 /g·cm⁻³	振实密度 /g·cm⁻³	灼烧率/%	
					177℃,1 h	538℃,0.5 h
Ag-25	0.4～0.6	1.5～1.9	33～40	3.5～4.0	0.17	0.10
Ag-40	0.6～1.0	0.7～1.3	19～22	2.2～2.6	0.2	0.25
Ag-52	0.3～0.7	1.1～1.5	30～38	3.0～4.0	0.15	0.20
Ag-56	0.6～0.9	0.6～0.8	25～28	3.0～3.4	2.21	0.67
Ag-65	1.0～1.3	0.7～1.0	28～33	3.2～4.1	0.11	0.25
Ag-65LV	0.6～0.8	1.0～1.3	35～40	4.0～4.5	0.07	0.20

表 12.10-16　超细钯粉的性能指标

牌号	粒子形貌	振实密度 /g·cm⁻³	粒子尺寸 /μm	比表面 /m²·g⁻¹	粒子尺寸分布 /μm			538℃灼烧率/%
					D_{100}	D_{90}	D_{50}	
Pd_1ANJ	无定形	2.0～3.0	0.4～0.8	1.7～2.3	5.27	4.0	1.5	<0.6
Pd_4ED	无定形	2.7～3.5	0.7～1.2	0.5～1.0	10.55	6.0	2.7	<1.5
Pd_1CNJ	无定形	2.2～2.7	0.45～0.65	3.0～4.0	5.27	3.5	1.5	<0.5
Pd_{30}NJ	无定形	0.7～1.1	0.05～0.2	20.0～28.0	3.73	2.0	0.70	<3.0
$Pd_3$101	球形	3.5～5.5	—	0.6～1.0	3.73	3.25	1.60	<0.5
$Pd_3$102	球形	3.2～4.6	—	1.0～1.8	2.63	1.75	0.90	<0.5
$Pd_3$103	球形	2.75～4.0	—	1.8～2.6	2.63	1.75	0.70	<0.5
FPdH-1	无定形	0.4～0.9	0.2～0.5	1.0～2.5	—	—	—	—

表 12.10-17　超细铂粉的性能指标

牌号	粒子形貌	松装密度 /g·cm⁻³	振实密度 /g·cm⁻³	粒子尺寸 /μm	比表面 /m²·g⁻¹
806	无定形	0.61～0.98	1.8～2.0	0.20～0.45	4.0～7.0
820	无定形	1.77～2.44	3.0～4.5	0.80～2.20	0.4～1.5
850	无定形	0.55～1.10	0.9～1.7	0.13～0.30	9.0～12.0
852（铂黑）	无定形	0.37～0.98	1.0～1.5	0.10～0.30	15.0～22.0
856（铂黑）	无定形	0.49～0.79	0.8～1.4	0.10～0.25	4.0～7.0
FPt-1	无定形	1.1～1.5	1.5～2.5	0.1～0.5	0.5～5.0

表 12.10-18　超细金粉的性能指标

牌号	粒子形貌	松装密度 /g·cm⁻³	振实密度 /g·cm⁻³	粒子尺寸 /μm	比表面 /m²·g⁻¹
637	无定形	1.10～1.46	2.0～3.2	2.2～3.5	0.18～0.30
640	无定形	3.05～4.27	5.0～6.8	2.2～3.5	0.14～0.25
651	无定形	0.61～0.92	0.8～1.2	0.4～0.9	2.00～3.50
653	无定形	0.61～1.04	1.0～1.5	0.3～0.5	3.00～6.00
689	片状	2.44～4.58	4.0～7.0	2.3～3.3	0.10～0.20
1800	片状/球形	2.87～3.66	4.5～7.0	—	0.40～0.60
2000	球形	3.48～4.76	6.0～9.6	—	0.20～0.45
FAu-1	球形	6.0	7.0	<0.5	>0.62

表 12.10-19 银钯粉末的性能指标

牌号	成份/%	振实密度/g·cm^{-3}	粒子尺寸/μm	比表面/m^2·g^{-1}	粒子尺寸分布/μm			538℃灼烧率/%
					D_{90}	D_{50}	D_{10}	
1020-6ED	80% Ag 20% Pd	3.0~5.0	2.3~5.5	0.1~0.3	<16.0	<8.0 0	<3.0	0.6~1.6
1053ED	80% Ag 20% Pd	3.5~4.5	1.5~2.2	0.2~0.65	<16.0	<7.0	<2.0	0.6~1.6
2030	70% Ag 30% Pd	2.2~3.2	0.3~1.0	2.5~3.5	<5.0	<1.7	<1.0	0.5~1.6
5030-2	70% Ag 30% Pd	1.4~2.4	0.5~0.9	2.3~3.3	<4.5	<2.0	<1.0	<0.3
3030-1	70% Ag 30% Pd	2.5~3.6	—	1.5~2.0	<2.6	<1.3	<0.6	<0.5
3030-3	70% Ag 30% Pd	2.0~3.3	—	2.8~3.6	<2.2	<0.9	<0.5	<0.6
5025	75% Ag 25% Pd	1.3~2.0	0.5~0.9	2.8~3.6	<5.0	<2.7	<1.5	<0.4
3015	85% Ag 15% Pd	2.5~4.0	—	2.0~3.6	<2.5	<1.0	<0.5	<0.5
5070	30% Ag 70% Pd	1.5~2.5	0.6~0.9	2.2~3.2	<5.5	<3.0	<1.5	<0.4
3070	30% Ag 70% Pd	1.8~3.2	—	1.8~3.2	<4.0	<2.0	<1.0	<0.5

表 12.10-20 银铜粉末的性能指标

牌号	振实密度/g·cm^{-3}	粒子尺寸/μm	比表面/m^2·g^{-1}	灼烧率/%	
				110℃,1 h	538℃,0.5 h
A14-13	3.22	250(Visual)	0.3	0.03	0.38
U07-19	1.06	100(Visual)	0.61	0.04	0.70
R13-157	3.38	14.5(by Fsss)	0.14	0.03	0.13
R13-15	3.44	14.0(by Fsss)	0.18	0.08	0.32
A16-2.5	3.57	22.0(by Fsss)	0.18	0.03	0.30
A18-9T	4.87	15.5(by Fsss)	0.51	0.04	0.23
H24-5	3.44	9.5(by Fsss)	0.28	0.04	0.27

3.3 导体浆料

导体浆料和其他厚膜浆料一样，是各种不同性能的固体微粒均匀分散在有机载体中并为其充分润湿而组成的分散体系。固体组分的粒度分布很宽，它与有机载体充分浸润成微小团，并与有机载体形成一个分散状态的悬浮体（膏状物）。

导体浆料一般要求具有适当的黏度和触变性，使浆料具有良好印刷性能；烧成（固化）膜导电性良好、电阻率低，并与焊料有良好的焊接性能，但又不能被焊料浸蚀而破坏；烧成膜必须具有与基片或介质较高的附着力，经老化后附着强度也不致于下降太多；在与介质浆料、电阻浆料搭配时不能发生任何不良反应。所以导体浆料的性能要求是一项综合性的技术指标。

导体浆料主要有金浆、金/钯浆、金/铂浆、银浆、银/钯浆、银/铂浆、铂浆等贵金属导体浆料，还有铜、镍、铝等非贵金属导体浆料，其中以贵金属导体浆料最为成熟，应用最为广泛。

贵金属导体浆料按工艺及用途不同又可分烧结型导体浆料、固化型导体浆料和电极浆料。

3.3.1 烧结型导体浆料

烧结型导体浆料是指经过 500℃以上烧结成膜而形成导电的导体浆料。

贵金属烧结型导体浆料主要用作混合集成电路的导电带，外粘无元器件的焊接引线连接，厚膜电阻端头的引线连接，各种元器件的外电极、多层布线的跨接导体连接及较低阻值的厚膜电阻。

贵金属烧结型导体浆料制备的主要工艺流程如图 12.10-1 所示。

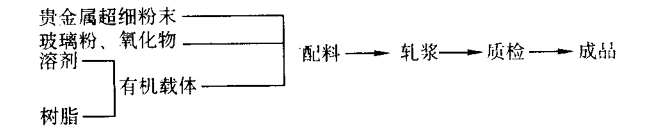


图 12.10-1 贵金属烧结型导体浆料制备工艺流程

贵金属烧结型导体浆料分为银基和金基两类，所用原材料中间体的制备以化学加工为主，主要考虑材料的组成、纯度、粉末粒度及分布、粒末形状等。导体浆料的制备以物理加工为主，主要考虑浆料成品的细度、黏度及其他物理性能指标。烧结型导体浆料的材料及其特点见表 12.10-21。

表 12.10-21 材料特点

种类	方阻/mΩ·□$^{-1}$	特 点
Ag 系	2~7	电阻率低，价廉，可焊性好，易银离子迁移，耐焊性差
Ag/Pd 系	5~40	抗银离子迁移性好，可焊性好，耐焊性好，价格适中，稳定性好
Ag/Pt 系	2~7	电阻率低，可焊性好，价廉，抗银离子迁移差
Au 系	3~8	电阻率低，高可靠性，适于超声键合，价格高
Au/Pd 系	20~50	与电阻体连接匹配性好，可焊性好，价格高，高可靠性
Au/Pt 系	20~80	适于用作电阻体引出端，可焊性好，价格高
Cu 系	2~8	电阻值小，可焊性好，价廉，需在保护性气氛烧结
Ni 系	10~30	价廉，需在保护性气氛烧结

(1) 烧结型银基导体浆料

1) 银浆　由超细银粉、玻璃粉、添加剂、有机黏合剂调合而成，经过丝网印刷，500℃以上烧成即可得到导电性良好的膜层。银浆易焊接，价格低廉。但是银导体存在一个致命的弱点即在高温高湿电场作用下易发生银离子的迁移，从而造成短路或使某些元器件性能急剧恶化。例如银导体用作厚膜电阻的端头引线连接时银离子的迁移会造成电阻器阻值下降。因此银浆的推广应用受到了很大限制，特别是要求稳定可靠，而环境条件非常恶劣的场合，基本上不选用银浆来制作导带。目前，通常应用在 PTC 电阻器、NTC 电阻器、压敏电阻器、园片电容器、蜂鸣片等元器件的生产上。银浆主要性能列于表 12.10-22。

表 12.10-22　银浆的主要性能

性　能	PC-8100	PC-5300	PC-8060	PC-8075	PC-9780	PC-9715	C1001	C1002	C1003
固体含量/%	78~82	78~82	56~70	71~75	74~82	65~75	—	—	—
细度/μm	≤10	≤10	≤12.5	≤10	≤12.5	≤10	—	—	—
黏度/Pa·s	250~400	250~400	100~300	200~400	70~180	200~350	100~160	240~360	80~160
烧结温度/℃	850	500~700	780~820	590~610	600~750	800~850	850	850	600
方阻/mΩ·□$^{-1}$	2~5	2~5	2~5	2~5	2~7	2~5	≤3	≤3	≤15
可焊性	好	好	好	好	好	好	好	好	—
附着力/N·mm^{-2}	>10	>10垂直	>5垂直	>10垂直	>20垂直	—	≥7.5	≥7.5	≥7.5
印刷性	好	好	好	好	好	好	好	好	—
有效保质期	室温（25℃以下）6个月								

2）银钯浆料　银钯浆料是混合集成电路及多层陶瓷电容器生产中使用最多的浆料。由于钯的加入使导电膜在高温高湿电场使用下银离子的迁移在一定程度上受到抑制。含钯量越高，效果越大，但其方阻将随之增大。实际应用中可根据不同技术及成本等因素选配各种不同含钯量的导体浆料。

银钯导体浆料的方阻可控制在5~50 mΩ/□，它具有很好的初始附着力，良好的可焊性，能与铝丝、金丝热压焊。在抗焊料浸蚀能力方面随着钯含量的增加而增大，主要性能列于表12.10-23。

表 12.10-23　银钯导体浆料的主要性能

性能	PC-2020	PC-2015	PC-2010	PC-2008	PC-2005	PC-2003	C1201
Pd/Ag	20/80	15/85	10/90	8/92	5/95	3/97	20/80
固体含量/%	82~85	80~85	80~85	80~85	80~85	80~85	—
细度/μm	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	—
黏度/Pa·s	250~400	250~400	250~400	250~400	250~400	250~400	130~180
方阻/mΩ·□$^{-1}$	15~20	12~16	10~14	8~12	4~8	3~5	≤25
可焊性	好	好	好	好	好	好	好
耐焊性	7~9次	6~8次	4~6次	3~4次	1~2次	1次	—
附着力/N·mm^{-2}	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10
老化附着力/N·mm^{-2}	≥5	≥5	≥5	≥5	≥5	≥5	—
性能	C1204	C1205	C1206	C1207	C1211	C1220	
Pd/Ag	15/85	5/95	8/92	2/98	10/90	35/65	
固体含量/%	—	—	—	—	—	—	
细度/μm	—	—	—	—	—	—	
黏度/Pa·s	160~220	180~250	120~180	180~250	130~180	160~220	
方阻/mΩ·□$^{-1}$	≤15	≤7	≤15	≤7	≤15	≤20	
可焊性	好	好	好	好	好	好	
耐焊性	—	—	—	—	—	—	
附着力/N·mm^{-2}	≥10	≥10	≥7.5	≥7.5	≥10	≥10	
老化附着力/N·mm^{-2}	≥5	≥7.5	≥5	≥5	≥5	≥5	
烧结温度/℃	850						
有效保质期	室温（25℃以下）6个月						

银钯导体浆料虽具有很多优点，但它也存在两个明显的弱点，一是在烧结过程中金属钯在400~700℃间有一个氧化和脱氧过程，工艺技术处理不好，将使导体膜的可焊性变差。钯含量越高这种现象越易发生，所以必须使银钯在所定工艺条件下充分合金化或尽快缩短此期间的升降温过程；另一个缺点是在焊接后高温老化时，钯会与焊料中的锡生成$PdSn_3$，从而降低了导电带与基片间的附着强度。

3）银铂浆料　银铂浆料主要用于一般布线，电阻器的端头连接和引线连接。少量铂的加入既可抑制银离子迁移，而且价格比银钯导体浆料低得多，而且方阻比较低（5~50 mΩ/□）。由于银铂在烧结中形成了合金导电膜，具有较好地抗氧化、良好的可焊性及抗焊料浸蚀能力。含铂量越高，耐焊性越好。银铂导体浆料初始附着力较高，在150℃老化100 h附着力下降也不多，但长期老化（如1 000 h）其

附着力则会显著恶化。由于银铂浆料的方阻低，耐焊性好，也可用微波线路，主要性能列于表 12.10-24。

表 12.10-24　银铂、银钯导体浆料

规格	金属成份	方阻 /mΩ·□⁻¹	烧成膜厚 /μm	老化附着力/N (150℃，100 h)	可焊性	耐焊性 /次
5164N	Ag/Pt	3	12	20	好	5
QS171	Ag/Pt	4～5	12	20	好	4～5
QS174	Ag/Pt	3	12	20	好	4～5
6177T	Ag/Pd（6:1）	12	15	25	好	6～7
6179A	Ag/Pd（10:1）	10	12	20	好	7～8
6179T	Ag/Pd（6:1）	10	12	20	好	10～11
7177T	Ag/Pd（Pd11%）	10	12	25	好	7～8

（2）金导体浆料

1）金浆　金导体浆料的烧成温度在 825～980℃之间，电阻率（方阻）比较低，一般为 2～50 mΩ/□，印刷性能良好，线宽、线间距较小，主要性能列于表 12.10-25。金导体浆料形成的导电膜可与半导体管芯、集成电路片进行低熔共晶熔，也可与铝丝（或硅铝丝、金丝）进行超声热压焊。因此金浆可用于多层布线、集成电路、气敏传感器。金导体浆料不会发生金离子的迁移现象，而且导电性良好，因此作为细线工艺的优良导体是极为合适的。

金导体浆料通常在混合集成电路中要求高可靠、高稳定的地方使用。但金导体也存在缺点，一是金导体不能用铅锡焊料焊接，二是价格昂贵。

2）金铂浆料　金铂浆料在抗焊料浸蚀能力方面，是贵金属厚膜导体浆料中最好的，因此，特别适用于某些复杂电路中常需要更换元件的地方。金铂浆料的价格太高，只能用于高可靠、高稳定的线路中。

3）金钯浆料　金钯浆料性能极为稳定可靠，价格比金铂浆料低。金钯浆料中的钯含量为 8%～25%。钯含量低于 8%则焊接性能不好，会导致附着力严重下降。金钯导体浆料多使用于多层布线中高精度电阻端头和引线端头连接。

铂浆、金浆、金钯浆、金铂浆的主要性能列于表 12.10-26。

3.3.2　固化型导体浆料

固化型导体浆料是指较低温度（一般 100～200℃）固化成膜而形成导电的导体浆料，主要用作碳膜电位器的端头、膜片开并的导电线路及导电胶。通常是导电相、有机树脂、有机溶剂和添加剂组成，通过丝网印刷（涂覆）在基板上，经过一定温度固化，溶剂挥发，树脂与基板附着，并且形成一个导电网络，使线路导电。固化型导体浆料制备的工艺流程如图 12.10-2 所示，性能列于表 12.10-27。

表 12.10-25　金导体浆料

规格	方阻 /mΩ·□⁻¹	烧成膜厚 /μm	细线分辨率线宽/μm	推荐线焊	W/B 老化附着条件	烧成条件
Au-5715H	≤5	7～9	125/125	Au 丝 25μ	150℃ 1 000 h	850℃ 60 min
Au-5744	≤6.5	7～9	125/125	Au 丝 25μ Al 丝 25μ37μ	150℃ 1 000 h	850℃ 60 min
Au-5725	≤7	8～12	125/125	Au 丝 25μ50μ Al 丝 25μ37μ	150℃ 1 000 h 330℃3 h	850℃ 60 min
Au-4019	3～4	7～10	175/75	Au 丝 25μ	150℃ 1 000 h	850℃ 60 min

表 12.10-26　铂浆、金浆

规格	细度 /μm	固体含量 /%	黏度 /Pa·s	方阻 /mΩ·□⁻¹	烧成条件	可焊性	拉压金丝焊（拉力）/mN
Pt-7840	≤15	75～85	20～100	≤29	850～1 200℃ 60 min	—	—
Au-4910	≤15	86±3	500～700	<5	850～930℃ 60 min	好	>50
AuPd-9310	≤20	87±3	500～700	<15	850～950℃ 60 min	好	>50
Au-9600	≤30	89±3	5～70	—	600～800℃ 60 min	—	>5（N）

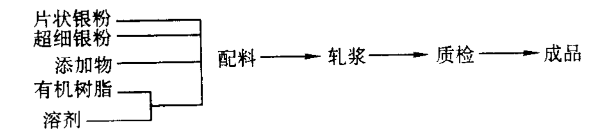


图 12.10-2　固化型银浆的制备工艺流程

表 12.10-27　固化型银浆的主要性能指标

规格	固体含量/%	细度/μm	黏度/Pa·s	方阻 /mΩ·□⁻¹·mL⁻¹	附着力	硬度	抗拉强度	固化温度/℃	固化时间/min
6201	70～78	<10	7～30	8～15	不脱膜	≥3H	ΔR≤2 Ω	120～140	30～40
6203	68～76	<10	7～30	9～15	不脱膜	≥3H	ΔR≤2 Ω	120～140	30～40
8959	58～75	<15	15～80	<200	良好	良好	—	180～210	20～30
8958	60～80	<15	100～250	—	良好	—	—	90～100	30～60
B-7	80～90	<15	100～250	—	良好	—	—	120～150	—
C1004	—	—	80～130	<100	—	—	—	150～220	30～60
C1006	—	—	80～130	<500	—	—	—	150～220	30～60
8473	—	—	—	—	—	—	—	135	10
5028	—	—	—	—	—	—	—	120	10

续表 12.10-27

规格	固体含量/%	细度/μm	黏度/Pa·s	方阻 /mΩ·□$^{-1}$·mL^{-1}	附着力	硬度	抗拉强度	固化温度/℃	固化时间/min
6498	—	—	—	—	—	—	—	130～180	30～60
5882	—	—	—	—	—	—	—	130	10
ED-725A	61	—	17	15	不脱膜	>2H	50%，5次	121	10～15
ED-427ss	77	—	25	100	不脱膜	>3H	—	121	5
ED-820B	58～60	—	18～26	12～15	不脱膜	>3H	13.6%	120	20
SW0301-A	64～72	—	13～30	<12	不脱膜	>2H	ΔR≤2 Ω	130	40

3.4 电阻浆料

电阻浆料通常由导电相、高温黏结相（玻璃）、添加改性剂、有机载体组成。导电相主要起传导电流的作用，它在电阻器中起着主导的作用。在众多的导电材料中，贵金属及其化合物是最理想的材料。它们的理化性能极稳定，在烧结过程中与有机载体不发生化学作用，烧成时能均匀分散于玻璃釉中形成导电网络，而本身不氧化也不分解。早期的导电相是Pg/Ag系列，由于Pd/Ag系列电阻浆料温度系数较大，烧成稳定性不好。现在主要使用的导电相是二氧化钌（RuO_2）、钌酸铅（$Pb_2Ru_2O_6$）、钌酸铋（$Bi_2Ru_2O_7$）等，特殊情况下还使用氧化铱（IrO_2）。

高温黏结相（玻璃）在电阻浆料中是起导电相与基片牢固附着和弥散导电相的作用。玻璃组分含量的多少对电阻温度系数、阻值、噪声及电阻体表面质量会产生很大影响。玻璃主要是$PbO/SiO_2/Bi_2O_3$系玻璃，通常还加入Al_2O_3、BaO、ZrO_2、MgO、ZnO等用来调整玻璃的黏度、导电性、软化温度及化学稳定性等性能。调整玻璃中的氧化物以保证玻璃的物理化学性能和电性能满足电阻浆料的要求，又需适当降低玻璃的熔融温度。

添加改性剂对电阻浆料的影响也非常重要。添加剂主要是各种半导体型氧化物或其复合材料，用以改进电阻浆料的温度特性（TCR）、耐电压特性、工艺稳定性等，常用的添加剂有MnO_2、CuO、ZrO_2等。MnO_2的加入使电阻浆料有效地降低其正温度系数，但会升高浆料的电阻值。CuO的加入可使负温度系数向正偏移，但它又同时会使浆料阻值降低。各种添加剂的应用要根据浆料配方综合分析确定。

有机载体由溶剂、增塑剂、触变剂、表面活性剂及流延控制剂组成。常用的溶剂有松油醇、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、邻苯二甲酸二丁酯、柠檬酸三丁酯。增塑剂一般用乙基纤维素、硝化纤维素、聚乙烯醇缩丁醛及各种树脂。表面活性剂常用的有甲苯、乙醇、环已酮等，流延控制剂通常采用对苯二酸、西康酸等。触变剂也可选用纳米（胶体）氧化铝等。用不同物质配制的有机载体，其性能的差异是很大的。

钌系电阻浆料具有阻值范围宽、工艺稳定性好、温度特性及电压特性好等优点，是目前应用范围最广，用量最大的厚膜电阻浆料，其制备工艺流程如图12.10-3所示。

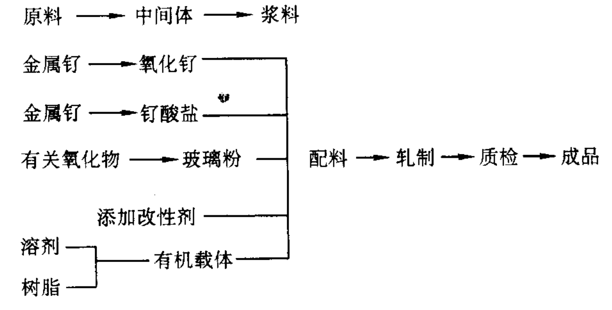


图 12.10-3　厚膜电阻浆料制备工艺流程

厚膜混合集成电路（HIC），电阻网络的厚膜电阻浆料的主要性能指标列于表12.10-28和表12.10-29。玻璃釉电阻器、电位器电阻浆料的性能指标列于表12.10-30和表12.10-31。美国杜邦公司厚膜电阻浆料的主要性能指标列于表12.10-32。

表 12.10-28　厚膜混合集成电路（HIC）、电阻网络用厚膜电阻浆料的主要性能指标

PC-R-4500系列	方阻 /Ω·□$^{-1}$ (±15%)	固体含量 /%	细度/μm	黏度/Pa·s	TCR /$10^{-6}K^{-1}$	噪声/dB	短期过载电压/V·mm^{-1}	浸渍焊锡 ΔR（225℃）	热稳定性（50℃250 h）ΔR/%	潮热实验（40℃，94%RH）ΔR/%
4501	1	75～85	≤10	250～400	±500	<－25	1	—	±1	±1
4505	5				±100	<－25	2	±1	±1	±1
4511	10				±100	<－25	2.8	±1	±0.5	±0.5
4513	30				±100	<－25	4.85	±0.5	±0.5	±0.5
4521	100				±100	－20	8.84	±0.5	±0.5	±0.5
4531	1K				±100	－10	28	±0.5	±0.5	±0.5
4541	10K				±100	－5	88	±0.5	±0.5	±0.5
4551	100K				±100	0	280	±0.5	±0.5	±0.5
4561	1M				±100	0	400	±0.5	±0.5	±0.5
4571	10M				±100	<10	400	1	±1	±1

表 12.10-29　用于厚膜混合集成电路（HIC）、电阻网络的厚膜电阻主要性能指标

R2200 系列	方阻/Ω·□$^{-1}$	方阻范围/%	TCR/10^{-6}K^{-1}	噪声/dB	stol/%	ESD/%	黏度/Pa·s	热稳定性（125℃，96 h）Δ*R*/%	潮热实验（40℃，93%RH 96 h）Δ*R*/%
R2202	0.2		≤±700						
R2204	0.4		≤±500						
R2210	1.0			≤－25		≤±1			
R2240	4.0	±15					100～150		
R2211	10								
R2241	40								
R2212	100		≤±100	≤－20	≤±1				
R2213L	1 K	±30		≤－10					
R2213H	1 K	－30				≤±4		≤±1	≤±1
R2214	10 K	15		≤－5					
R2215	100 K	15					150～200		
R2216	1 M	15		≤0		≤±1			
R2217	10 M	－30	≤±200						

表 12.10-30　用于玻璃釉电位器、玻璃釉电阻器的电阻浆料

R2800 系列	方阻 /Ω·□$^{-1}$（±15%）	固体含量 /%	细度 /μm	黏度 /Pa·s	TCR /10^{-6}K^{-1}	动噪声 /mV	机械耐磨性（200 周，Δ*R*%）
2811	10				±150		
2821	100						
2831	1 K	75～85	≤10	250～400	±100	100	±5
2841	10 K						
2851	100 K						
2861	1 M				±150		

表 12.10-31　用于玻璃釉电阻器、电位器的电阻浆料的性能指标

R3100 系列	方阻 /Ω·□$^{-1}$（±15%）	TCR /10^{-6}K^{-1}	CRV /%	耐磨 /%	黏度 /Pa·s^{-1}	负荷寿命 /%	热稳定性（125℃，96 h）Δ*R*/%	潮热实验（40℃，93% RH 96 h）Δ*R*/%
R3111	10		±2.5					±2
R3151	50							
R3112	100		±1.5					
R3152	500							
R3113	1 K							
R3153	5 K	≤±100		≤±2	100～180	±1	±1	
R3114	10 K							±1
R3154	50 K		±1					
R3115	100 K							
R3155	500 K							
R3116	1 M							

3.5　介质/包封浆料及新型电子浆料

3.5.1　介质/包封浆料

介质/包封浆料是一种重要的电子浆料，主要用于厚膜电子元件的表面保护，为了适于进行激光调阻，一般呈浅绿色。对于片式电阻的包封浆料，还有耐酸性等要求。交叉与多层布线介质绝缘电阻高，介电损耗小，与上层导体匹配性

表 12.10-32　美国杜邦公司厚膜电阻浆料的主要性能指标

规格	方阻/Ω·□$^{-1}$	电阻温度系数 TCR/10^{-6}K^{-1}	调阻区（Δ*R*/*R*）/%	覆盖面积/cm^2·g^{-1}	适用范围
1700 系	$(10\sim10^6)\pm10\%$	<50(30～3×10^4 Ω/□) <100(10～10^6 Ω/□)	<0.5	80～110	集成电路
Biko1400	$(10\sim10^6)\pm10\%$	<100	<1	70～105	集成电路
Biko1600	$10\sim10^7$	<100	<0.3	85±15	集成电路
Certi-Fired9500	$(10^5\sim5\times10^5)\pm30\%$	－100～50(HTCR) －400～0(LTCR)	—	80～100	高压聚焦电位器
Certi-Fired4500	$(5\sim10^6)\pm30\%$	<250	—	80～100	电位器
Biro1800	$(5\sim10^6)\pm10\%$	<100(3～10 Ω/□) <50(10^2～10^6 Ω/□)	—	70～100	电位器
Biro6800	$(10\sim10^6)\pm20\%$	<100	<0.3	80～100	电阻网络
QS87 系列	$(3\sim10^6)\pm10\%$	±100	—	—	集成电路
2100 系列	$(1\sim10^7)\pm20\%$	±50	—	—	集成电路
QM80 系列	$(10\sim10^6)\pm10\%$	±100	—	—	多层线路

好，介质的线胀系数与氧化铝基板接近，主要性能列于表12.10-33～表12.10-37。

介质/包封浆料主要由玻璃粉、添加剂和有机载体组成，生产工艺类同其他浆料。

表12.10-33　介质浆料的主要性能指标

规　格	颜色	介电常数 ε(1 kHz)	损耗因素 tanδ (1 kHz)	绝缘电阻 (100 V) /Ω·cm	击穿电压 /V·(25 μm)$^{-1}$	烧成条件
ID-4131	白	9～11	$<1\times10^{-3}$	$>10^{12}$	≥400	850℃ 45～60 min
ID-4132	蓝	9～11	$<1\times10^{-3}$	$>10^{12}$	≥400	850℃ 45～60 min
14385	蓝	8～14	$<5\times10^{-3}$	$\geq10^{12}$	≥500	850℃ 45～60 min

表12.10-34　包封浆料的主要性能指标

规　格	颜　色	烧结条件
G-9510	白	500℃±20℃,30 min
G-9511	浅绿	500℃±20℃,30 min
G-9512	黑	500℃±20℃,30 min
G-9513	天蓝	500±20℃,30 min
14337	浅绿	520℃±20℃,30 min
14350	天蓝	520℃±20℃,30 min

表12.10-35　片式电阻用包封浆料的主要性能指标

规　格	颜色	烧结条件	耐酸性	用　途
G-9601	浅绿	600℃,30 min	优	一次包封
G-9602	黑	600℃,30 min	优	二次包封
14311	浅绿	600℃,30 min	良好	一次包封
14321	黑	600℃,30 min	优	二次包封
14322	深绿	600℃,30 min	优	跨导包封
14323	白色	600℃,30 min	优	标志

表12.10-36　介质浆料的主要性能指标

规格	介电常数	绝缘电阻 /Ω	击穿电压 /V·(25 μm)$^{-1}$	颜色	烧结条件
5404J	9～10	$>1\times10^{12}$	≥400	蓝	850℃,30 min/60 min
QS420	8～10	$>1\times10^{12}$	≥1 500	天蓝	850℃,30 min
QM42	9～11	$>1\times10^{12}$	≥1 000	天蓝	850℃,30 min

表12.10-37　包封浆料的主要性能指标

规　格	颜　色	烧结条件	用　途
QQ550	绿	500℃,30 min	厚膜混合电路
QQ560	绿	600℃,30 min	厚膜混合电路
9137	绿	500℃,30 min	厚膜混合电路
8190	白	850℃,30 min	厚膜混合电路
5415E	绿	600～620℃,30 min	片式电阻一次包封
5416	天蓝	600～620℃,30 min	片式电阻一次包封
5436E	黑	600～620℃,30 min	片式电阻二次包封
4866A	白	600～620℃,30 min	标志

3.5.2　新型电子浆料

树脂酸盐浆料是由基料金属（Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir等）和添加剂金属的金属有机化合物、树脂、助溶剂和载体组成，其制备工艺类似其他浆料。添加剂金属有机化合物常用于各种厚膜浆料的改性剂，改性作用主要有抗氧化、黏结或其他性能的改性等。金的树脂酸盐（MOC）浆料的制备流程见图12.10-4。

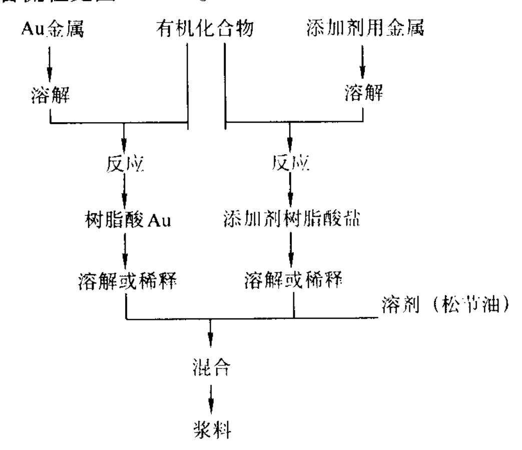


图12.10-4　MOC浆料的制备流程示意图

树脂酸盐（MOC）浆料具有以下优点：①分散性好，膜层厚膜可小于微米；②纯度高，几乎与所有陶瓷相兼容；③厚膜致密度高，表面平滑平整；④附着强度高；⑤烧结温度低；⑥可镀和可焊性好；⑦电性能好，稳定性高；⑧可加入感光剂进行光刻；⑨细线分辨率高，易于制作小于50 μm的线条；⑩成本低，价格便宜。

CTS公司在20世纪60年代就开始用Ru、Rh、Ir等树脂酸盐制备电阻，20世纪80年代开始了Au的MOC研究，使树脂酸盐浆料进入了实用化阶段。在Au的MOC浆料中，硫代树脂酸盐、硫醇盐及胺盐已广泛用于热印头，用于传感器、片式电阻、各种高密度电路的制造。三种体系各具特点，列于表12.10-38，厚膜金浆与MOC金浆的对比列于表12.10-39。

表12.10-38　树脂酸盐的特点

名称	硫代树脂酸盐	硫醇盐	胺盐
有机原料	松香	$C_{12}H_{25}SH$ $C_7H_{15}SH$	$(C_8H_{15}O_2)_3(NH_3)_2$
优点	烧结膜稳定	化合物稳定，成本低	无嗅
缺点	容易引入杂质，强烈臭味	烧结膜不稳定，有臭味	烧结膜不稳定，化合物耐热性差

表12.10-39　厚膜金浆与MOC金浆的对比

浆　料	厚膜Au浆	MOCAu浆
组成	Au	树脂酸Au
金含量/%	60～80	15～30
烧结后纯度/%	90～95	95～100
比表面积/cm^2·g^{-1}	150～220	400～500
烧结后膜/μm	4～7.5	0.2～0.5
方阻/mΩ·□$^{-1}$	5	100～160
丝焊性	一般	优
附着力	一般	优
与介质的兼容性	优	优
与钌系电阻兼容性	优	优
成本	高	优

另外，由于贵金属纳米粉末制备技术的不断完善，用纳米级贵金属粉末代替微米级贵金属粉末来制作电子浆料，是电子浆料发展的一个新方向。例如用纳米银粉代替现在市场上使用的微米银粉有许多好处：①用纳米银粉所生产的电子浆料的颗粒更小（调浆时其他材料也必须是纳米级的），丝网印刷可适用于更大目数的丝网，从而得到致密程度更好的表面涂层。电子浆料颗粒越小，丝网操作的工效就越高；②在电子浆料中用纳米粉银粉代替微米银粉，可减少银用量，降低生产成本；③由于纳米颗粒的熔点通常低于粗晶粒物体，因此用纳米粉末制成电子浆料，烧结温度一般低于传统电子浆料，这就降低了对基片材料的耐高温性能的要求。据德国不来梅应用物理所的一项专利称，用纳米银粉代替微米银粉制成的导电胶，可以节省银量50%，用这种导电胶焊接金属与陶瓷，涂层不需太厚，而且涂层表面平整。

除了纳米银粉之外，纳米金粉、纳米钯粉、纳米铂粉等也有生产，相信不久的将来，会有更多纳米粉末应用到电子浆料中。

4 厚膜集成电路用其他贵金属材料

4.1 半导体集成电路用布线和焊接材料

集成电路（IC）是高技术发展的基础。贵金属因良好的电学性能、化学稳定性和高可靠性，在半导体集成电路技术中以蒸发沉积的形式用于布线和焊接，各种化合物半导体 IC 所用的布线和电极材料如表 12.10-40 所列。

表 12.10-40 化合物半导体 IC 所用的布线和电极材料

半导体	GaAs				GaP	InP		CdTe
	集成	高速高频	光发射/接收	传感器	光发射/接收	光发射/接收	高速高频	光接收
欧姆电极	Au-Ge Au-Ge/Au Au-Ge/Pt	Au-Ge Au-In Au-Sn	—	Au-Ge/Ni	Au-Si Au-Ge Au-Sn	Au-Sb Au-Ge/Ni	Au-Ge In/Sn/Ag Au-Ge/Ni/Au	—
n 型导电	Au-Ge/Ni Au-Ge/Ni/Au	Au-Si Ag-Sn Au-Ge/Ni Au-Ge/Pt Au-Ge/Au Ag-In/Ge Au-Ge/Ni/Au	—	—	Au-Ge/Ni/Sb	—	—	—
欧姆电极		Au/Zn Au/Mo Au/In	—	—	Au/Be Au/Zn Au/Be/Ni	Au-Ge/Ni Au/Zn/Au Au/Zn	—	Au
p 型导电		Au/Be Ag/Zn Ag/In Au/Zn/Au Au/In/Zn			Au/Au-Zn Au/Zn/Sb	—	—	—
肖特基栅电极	Pt Mo/Au Ti/Pt/Au	Cr/Pt/Au Ti/W/Au	Au Cr/Pt	—	—	Pd	Ti/Pt/Au	—
n 型导电	Ti/W/Au	—	—	—	—	—	—	—
步线	Ti/Au Mo/Au Cr/Au Cr/Pt/Au Ti/Pt/Au Ti/Au	Au Cr/Au Ti/Au Pt/Au Ti/Pt Ti/Pt/Au	—	—	—	—	—	—

化合物半导体 IC 用 Au 基和含 Ag 焊料分别列于表 12.10-41 和表 12.10-42。

表 12.10-41 化合物半导体 IC 用 Au 基焊料

成分/%							熔化温度/℃		成分/%							熔化温度/℃	
Au	Ge	Si	Sn	Sb	Ga	其他	固相线	液相线	Au	Ge	Si	Sn	Sb	Ga	其他	固相线	液相线
余量	7	—	—	—	—	—	356	780	余量	—	—	—	1	—	—	360	1 020
余量	12	—	—	—	—	—	356	356	余量	—	—	—	25	—	—	360	360
余量	—	1	—	—	—	—	370	1 000	余量	—	—	—	—	1	—	1 030	1 025
余量	—	2	—	—	—	—	370	800	余量	—	—	—	—	15.4	—	341	341
余量	—	3.15	—	—	—	—	370	370	余量	—	—	—	—	—	In26.7	451	451
余量	—	—	10	—	—	—	498	720	余量	—	—	15	—	—	Pb9	246	383
余量	—	—	20	—	—	—	280	280	余量	—	—	20	—	—	Ag20	300	360
余量	—	—	25	—	—	—	280	330									

表 12.10-42 化合物半导体 IC 用含 Ag 焊料

合金	成分/%				熔化温度/℃	
	Pb	Sn	Ag	In	固相线	液相线
Pb-Ag	97.5	—	2.5	—	304	304
Sn-Ag	—	96.5	3.5	—	221	221
	—	95	5	—	221	245
Pb-Ag-Sn	97.5	1	1.5	—	302	310
	95.5	2	2.5	—	300	305
	95	3.5	1.5	—	300	309
	93.5	5	1.5	—	280	296
	88	10	2	—	274	286
	78	20	2	—	170	275
	70	27	3	—	180	253
	60	37	3	—	180	233
	36.1	62.5	1.4	—	180	180
Pb-Ag-In	92.5	—	2.5	5	290	325
	90	—	5	5	304	312
	15	—	5	80	157	157

4.2 集成电路用键合金丝

Au是最稳定的金属，在空气中不氧化，几乎不吸收气体，延展性良好，是制作集成电路树脂封接包封用键合丝的关键材料，1960年金丝开始在IC中得到应用。键合金丝直径一般为20~50 μm，具有高纯度并添加一定微量元素。采用热压或超声热压键合。为了满足市场需求开发了各种金丝，如高密度、小尺寸、微合金化、合金型，以及适应不同球焊弧高（长弧≥4 mm，短弧≤1 mm）的金丝等。

4.2.1 微合金化高纯金丝

在纯金中添加0.000 1%~0.1%Mn及0.000 1%~0.04% La、Y、Gd、Be、Ca、Eu，或添加Co和Mn及0.02%~2.0% Pd、Pt、Cu、Ag、Ni可提高金丝的高温放置性能和焊接性能。Ca、Y、Sm、Be、Ge 5种元素添加量0.002%~0.02%可提高金的再结晶温度，提高室温机械性能。添加0.000 1%~0.000 5%Ca、Yb或RE，0.001%~0.005%Ge，细丝的弯线高度>200 μm，塑变率<5。

4.2.2 合金型键合金丝

1）Au-Cu-Ca系 1%~5%Cu，0.015%~1.0%Cu+0.001%~0.02%Ca可有效抑制树脂流动，再添加0.01%~3.0%Pt、Pd、In可细化晶粒，提高键合球颈部强度。添加0.003%~0.03%Y、La、Ce可提高高温强度。

2）Au-Ag系 Au-Ag-Pd：1%~40%Ag，1%~5%Pd再添加其他微量元素，金丝强度和键合性能得到改善。

Au-Ag-Cu：1%~11% Ag，0.01%~4%Cu、Pd、Pt再添加其他微量元素，可改善键合稳定性。

3）Au-Ni 0.1%~2%Ni，再添加其他微量元素，改善金丝性能。

4）Au-In、Au-Sn系 1%~20%Sn和/或In，再添加其他元素，可增加键合弧高，改善抗振动性能。

5）Au-Pt、AuPd系 1%~30% Pt可提高丝的键合强度。

6）Au-Pd Au-Pd键合丝在Au-Al键合界面形成含Pd量高的Au-Pd-Al合金，防止了Au_5Al_{12}相向Au_4Al的转变，提高了界面的抗腐蚀性，用于汽车电器中使电子器件在温度变化大的情况下具有高可靠性。

日本田中贵金属株式会社是世界上键合金丝的最大生产厂家，其产品满足了全球需求量的1/2，生产的金丝的性能列于表12.10-43，ϕ30 μm金丝添加元素与力学性能的关系示于图12.10-5。

表 12.10-43 球焊金丝的性能

型号	20 μm		25 μm		30 μm	
	破断力/10^{-2}N	伸长率/%	破断力/10^{-2}N	伸长率/%	破断力/10^{-2}N	伸长率/%
Y	3.0~7.0	2~5	6.5~10.5	2~6	10.5~15.5	2~9
C	5.0~8.0	2~6	7.0~11.5	2~6	11.0~15.5	2~9
GHA-2	4.0~8.0	2~6	9.0~13.0	2~7	13.0~18.0	2~9
FA	6.0~9.0	2~6	9.0~13.5	2~7	13.0~18.0	2~9
GMB-2	5.0~9.0	2~6	9.0~14	2~7	13.0~19.0	2~9
GLD	6.0~9.0	2~7	10.0~14.0	2~7	14.0~20.0	2~9
GMG	5.5~10.5	2~6	10.5~17.5	2~6	16.0~24.0	2~0
GPG	6.0~10.0	2~6	11.0~15.0	2~6	16.0~22.0	2~8

注：FA、C为高速焊接；Y为手工焊接；GMG为适合于长弧焊接。

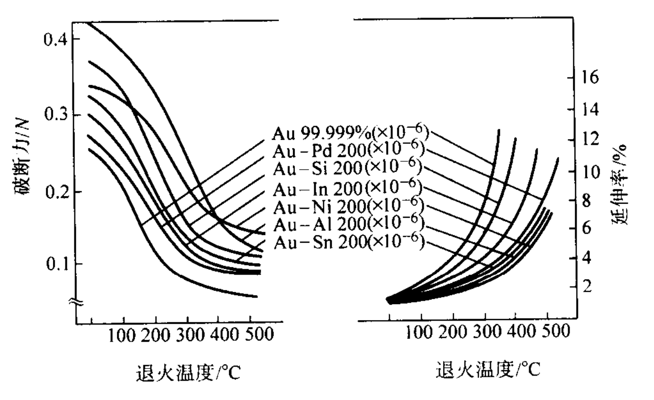


图 12.10-5 金丝添加元素与力学性能的关系

5 压电晶体材料

压电晶体材料具有压电效应，含贵金属的压电晶体材料主要有Ag_3AsS_2等声光学材料、$AgGaS_2$等电光学材料和Ag_3AsS_3、Ag_3SbS_3、$AgGaS_2$、$AgGaSe_2$等非线性光学材料，其点群为42 m。

6 电子工业用贵金属低维材料与其他材料

6.1 薄膜涂层材料

薄膜材料是采用化学气相沉积（CVD），真空蒸发、溅射、离子镀等物理气相沉积（PVD），分子束外延（MBE），以及溶胶-凝胶（Sol-Gel）等薄膜技术制备的厚度小于1 μm的二维材料，可以认为是在原子尺度上人工构造的一类新材料。与块体状材料不同，薄膜材料具有巨大的表面效应，而且在磁学和光学性能方面存在量子效应。贵金属薄膜材料除具有薄膜材料的共性外还具有贵金属的优异性能，是一类新型功能材料，在电子工业领域获得日益广泛的应用。CVD技术是制作贵金属薄膜主要技术，近10年来改进的先驱体化学和分解方法使CVD制备的薄膜的质量可与PVD薄膜相比。CVD技术常用的贵金属先驱体列于表12.10-44。

表 12.10-44 CVD 常用的贵金属先驱体

先驱体	方法
$Pt(hfacac)_2$	激光 CVD,热 CVD
$Pt(CO)_2Cl_2$	热 CVD
$PtMe_2(MeNC)_2$	热 CVD
$PtMe_2COD$	热 CVD
PtMeCpCOD	热 CVD
$Pt(MeCp)Me_3$	热 CVD,等离子 CVD
$PtCpMe_3$	激光 CVD,热 CVD
$Pt(PF_3)_4$	激光 CVD,热 CVD
PtF_6	紫外 CVD,等离子 CVD,热 CVD
$PdCp(C_3H_5)$	等离子 CVD,紫外 CVD,热 CVD
$Pd(C_3H_5)_2$	热 CVD
$Pd[(CH_2)_2CMe]_2$	热 CVD
$Pd(acac)_2$	热喷涂,热 CVD
$Pd(Cp)_2$	热 CVD
$Rh(acac)(CO)_2$	等离子 CVD
$Rh(acac)_3$	热 CVD
$Rh(C_3H_5)_3$	热 CVD
$Ru_3(CO)_{12}$	热 CVD
$Ru(Cp)_2$	热 CVD
$Ru(acac)_3$	热 CVD,热喷涂
IrF_6	紫外 CVD,等离子 CVD,热 CVD
$Ir(acac)_3$	热 CVD
$Ir(CO)_3Cl$	热 CVD
$Ir(C_3H_5)$	热 CVD
$Os(CO)_5$	热 CVD
$OsCl_4$	热 CVD
OsO_4	热 CVD
Au/Pt	热 CVD
$Pt(MeCp)Me_3$	等离子 CVD
$Au(Me_2)acac$	等离子 CVD
Au/Pd	等离子 CVD
$PdCp(C_3H_5)$	等离子 CVD
$Au(Me_2)acac$	等离子 CVD
Pd/Pt	等离子 CVD
$Pt(MeCp)Me_3$	等离子 CVD
$PdCp(C_3H_5)$	等离子 CVD
Au/Pd/Pt	等离子 CVD
$Pt(MeCp)Me_3$	等离子 CVD
$PdCp(C_3H_5)$	等离子 CVD
$Au(Me_2)acac$	等离子 CVD
RuS_2	等离子 CVD
$RuCp_2$	热 CVD
Ir_2O_3	热 CVD
IrF_6	热 CVD

注：Me 为甲醇；acac 为乙酰丙酮化合物；hfacac 为 6 氟乙酰丙酮化合物；Cp 为茂基化合物；COD 为环辛基化合物；C_3H_5 为烯丙基化合物；$(CH_2)_2CME$ 为 2-甲基烯丙基化合物。

随着纳米技术的发展，超大规模集成电路（ULSI）、纳米电子机械系统（NEMS）、阵列传感器等器件也得到快速发展，要求对金属薄膜表面形貌、沉积速率、基体附着等精确控制。贵金属薄膜对自组装单层膜（SAMs）、敏感和非均相催化研究有重要意义。例如在 Ge 基体上采用无电沉积技术制备的连续金薄膜层（室温沉积速率 1.6 nm/min，晶粒尺寸 30 nm）可采用光印刷、显微触点印刷（μ-CP）、dip-pen 金属版印刷（DPN）等技术制作微米尺度的器件。

6.1.1 薄膜传感材料

薄膜传感材料因灵敏度高、选择性好、响应时间快，可以用于 H_2 能源利用和煤矿井下的防爆、抗灾，以及城市燃气报警，并对高灵敏度传感器和传感元件集成化、微型化有重要意义。

（1）薄膜 H_2 传感器材料

1）MOSFET 氢传感器　本章 2.1.2 节中所述及的 MOSFET 氢传感器、光学氢传感器和固体氢传感器均为薄膜氢传感器。采用 PVD 技术制备的 Pt-MOSFET 气体传感器可以探测浓度为 $100\times10^{-6}\sim1\%$ 的 CO，也投入防燃、防爆、防煤气中毒实际应用。

2）H_2 机械报警装置用薄膜材料　由双金属热敏线圈组成，其中一个线圈表面沉积 Pd 薄膜。当环境气氛中含 H_2 时，涂敷有 Pd 的线圈吸附 H_2 引起温度迅速升高，使线圈自由端闭合，启动报警。

（2）其他薄膜传感器材料

1）Pt 薄膜温度传感器材料　近年来开发的 Pt 薄膜温度传感器是采用磁控溅射方法在 Al_2O_3 或石英基底上沉积 Pt（或 Ir）薄膜（厚度为 1～2 μm），经激光精整或离子刻蚀成电阻通道（宽度约为 20 μm），表面再复以玻璃陶瓷层，经分度构成。Pt 薄膜温度传感器灵敏度高，响应速度快，有利于实现微型化和集成化，并节约 Pt 的用量：一支用 ϕ0.04 mm的 Pt 丝制成的电阻温度计用 Pt 量约为 25 mg，而一支具有同样阻值的薄膜 Pt 电阻温度计只需几微克 Pt。

2）薄膜光电温度传感器　由具有黑色表面的 Au 薄膜和热电偶组成，当光束照到 Au 膜表面时引起温度变化，由热电偶测量其变化，并转变为电信号。

3）太阳电池窗材料　用反应溅射方法制作的 IrOx 薄膜透明并有良好的 p-电导率，可用于电色器件、太阳电池窗材料或光传感器的间隙电极材料。

4）薄膜磁阻传感器（MR）　溅射的 Co-20%Pt（摩尔分数）具有高矫顽力和剩磁，并具有良好的抗腐蚀性。新的系统含有 NiFe（坡莫合金）-SiO_2-$PtCo_{57}$。可用于从各种磁记录介质中探测磁场。磁阻头的输出不取决于介质和磁阻头之间的相对速度，因而适用于高密度磁带存储系统。

6.1.2 形状记忆合金薄膜材料

$Ti_{50}Pd_{50-x}Ni_x$、Ag-(44～49)Cd、Au-(46.5～50)Cd、AuCuZn、Fe-25Pt、Fe-30Pd、Zn-(23～28)Au-(45～47)Cu 等是具有实用价值的的贵金属形状记忆合金，制作成的形状记忆合金薄膜是毫米级超微型机械手的理想材料。

6.1.3 超导薄膜材料

Pd/Si 非晶薄膜电阻率高，在室温和 4.2 K 温度下电阻值差仅为 4%，可以作为超导集成电路电阻器应用。

6.1.4 涂层材料

用电镀技术沉积的贵金属涂层与块体状贵金属材料相比硬度高、摩擦因数小、电噪声低、电弧电阻低，在电子工业中广泛应用。如 Au 镀层用于电子工业红外反射装置，Au 合金镀层用于接插件，在 W 丝表面镀 Pt 可作为电子管栅极，Rh 镀层用于反射镜、半透镜、精密安培表镜面以及红外干燥灯、精密瓷基导电滑环和雷达等装置，Pd 镀层可作导电滑环，Ru 镀层用作镜面，Os 镀层用于磁控管和热离子发射管，Au、Cu、Ag 涂层可作为 IC 表面金属化材料等。

6.2 贵金属超微细粉

系指粒度为 10 nm ~ 1 μm 的微粉，可以采用机械研磨法、金属汽化-冷却-聚集法，以及离子/原子聚集，即“凝聚法”等方法制备。目前，金属汽化-冷却-聚集是制备贵金属超微细粉的主要方法。而采用“凝聚法”，因贵金属或贵金属络合物离子在含水溶液介质中被还原为金属微粒，得到的各种贵金属胶体可直接用于厚膜浆料、印刷材料、贵金属催化剂的制备，而受到重视。

贵金属超微细粉随粒度减小表面原子数占总原子数的比例增大，比表面积增大，表面能增大，表面处于极为活泼的状态，可以作为制作高性能气体传感器和催化剂的原材料。如超微细粉当粒度为 5 nm（50 Å）时，其表面原子数占总原子数的50%；粒度为 70 nm（700 Å）的 Ag 超微细粉，其比表面积为 18.2 m^2/g。用超微细 Pt 粉制作纳米传感器已用于可燃性气体报警；贵金属纳米 Pt 微粒催化剂已用于聚合物氢化、还原及合成；纳米 Rh 微粒催化剂用于烃的氢化等反应。

贵金属超微细粉对气体的溶解度高，如 H_2 在纳米 Pd 中的溶解度是在块状 Pd 中的 10 ~ 100 倍，由此可以开发高效氢气净化材料。

贵金属超微细粉对可见光有不规则的反射，且反射率低，因而呈黑色。如 Pt 微粒对可见光的反射率为 1%，Au 微粒的反射率 < 10%；Au 微粒对可见—红外波段光的吸收率高。利用贵金属超微细粉的光学特性，纳米微粒 Au 膜已用作太阳光选择性吸收膜和辐射热测量传感材料。

贵金属超微细粉的熔点低于块状材料，如粒度为 14 nm 的 Au 超细微粉的熔点比块状 Au 的熔点（1 336 K）低 107 K；Ag 超微细粉在低于 373 K 温度下开始熔化，远低于块状 Ag 的熔点（1 234 K）；以及其他特性如贵金属超微细粉在低温（液 He 温度）下磁化率的不规则变化、导电性能的变化等也将开发新的用途。

6.3 贵金属导电聚合物

在聚合物中加入导电材料或使聚合物导电是制备导电聚合物的两种主要方法。用第一种方法，可以以碳黑、碳纤维、金属粉末和纤维作为导电材料。用镀 Au 的金属粉末和纤维作为导电材料制作的导电聚合物—各向异性导电橡胶（导体穿透型）可以用于光发射二极管（LED）和液晶器件（LCD）显示器的安装和混合集成电路、印刷电路板的安装和测试。第二种方法是以聚乙炔等聚合物或石墨中间层化合物为原料，用过渡金属盐类，如 $H_2PtCl_6 6H_2O$ 等掺杂使其导电。其导电率可以和 Ag、Cu 相似。

6.4 金属间化合物

金属间化合物具有不同于组元金属的晶体结构和本征特性，作为新型材料近 20 年来得到广泛而深入的研究。贵金属元素 Ag、Au 可以与其他金属形成其成分相当于 e/a 值为 3/2、21/13，和 7/4 的各种金属间化合物（表 12.10-45）。

表 12.10-45 e/a 金属间化合物

电子:原子 = 3:2			电子:原子 = 21:13	电子:原子 = 7:4
面心立方结构	复杂立方结构	密排六方结构	γ-黄铜结构	密排六方结构
CuBe	Cu_5Si	Cu_3Ga	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
CuZn	AgHg	Cu_5Ge	Cu_5Cd_8	$CuCd_3$
Cu_3Al	Ag_3Al	AgZn	Cu_5Hg_8	Cu_3Sn
Cu_3Ga	Au_3Al	AgCd	Cu_9Al_4	Cu_3Ge
Cu_3In	$CoZn_3$	Ag_3Al	Cu_9Ga_4	Cu_3Si
Cu_5Si	—	Ag_3Ga	Cu_9In_4	$AgZn_3$
Cu_5Sn	—	Ag_3In	$Cu_{31}Si_8$	$AgCd_3$
AgMg	—	Ag_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Ag_3Sn
AgZn		Ag_7Sb	Ag_5Zn_8	Ag_5Al_3
AgCd		Au_3In	Ag_5Cd_8	$AuZn_3$
Ag_3Al		Au_5Sn	Ag_5Hg_8	$AuCd_3$
Ag_3In			Ag_9In_4	Au_3Sn
AuMg			Au_5Zn_8	Au_5Al_3
AuZn			Au_5Cd_8	
AuCd			Au_9In_4	
PdIn			Rh_5Zn_{21}	
			Pd_5Zn_{21}	
			Pt_5Be_{21}	
			Pt5Zn21	

Ag、Au、Pt 族金属元素还可以形成具有 CsCl、$MoSi_2$ 结构的金属间化合物（表 12.10-46）。

表 12.10-46 金属间化合物相的结构型式

形式		NM 相
CsCl		PdTi, PtLi, TiPt(H), PtZr, PtHf, PtMn, Au-RE①
$MoSi_2$		$AuZr_2$, Au_2Zr, $AuHf_2$, Au_2Hf, $AuMn_2$, Au_2Mn, Pt_3Hf_2, Pd_2Hf, Au_2Al, Au_2Ti, Au-RE, Ag-RE, $PdZr_2$, Pd_2Zr, Pt_2Si
Laves	$MgCu_2$	$NaAu_2$, $AuBe_2$, $PbAu_2$, $BiAu_2$, Pt_2Li, Pt_2Ca, Pt_2Ba, Pt_2-RE
	$MgZn_2$	$CaAg_2$, $ZrIr_2$, $ZrRu_2$, $ZrOs_2$, MgZnAg, MgAuAg, MgAgAl
NiAs		PtB, Pt_3In_2, PtSb, PtFe, Pd_3Pb_2, Pd_5Pb_3, PdSb
MnP		AuGa, PdSi, PtSi, PdGe, IrGe, PtGe, PdSn, RhSb, PdSb
CaF_2		$PtSn_2$, $PtIn_2$, $AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$, $PtAl_2$, Ir_2P, Ag-MgAs

① RE 为稀土元素。

Pt 族金属对稀土元素（RE）有较高亲合力，也可生成具有不同成分和结构类型的 PGM-RE 金属间化合物。

各种含贵金属的金属间化合物除作为合金的强化相、新型热强材料、电工材料、磁性材料、储氢材料等外，还可作为涂层材料和信息记录等材料在电子工业中应用，如 Mo_5Ru_3 和 W_5Ru_3 涂层的硬度达 15 000 ~ 20 000 MPa，与蓝宝石相当，耐腐蚀、反射率高、电阻率高、电阻温度系数低，可作为在腐蚀性环境中工作的光学镜面涂层、抗氧化涂层和切削或研磨工具的硬质涂层；PtCo、FePt、FePd、Pt_4Ni_3Co 等金属间化合物具有良好的磁性，可用作热磁记录介质。

编写：张永俐（昆明贵金属研究所）
陈伏生（昆明贵金属研究所）

第 11 章 贵金属环保材料

环境污染和生态破坏是一个全球性问题。1972 年在斯德哥尔摩召开的“世界环境大会”呼吁各国政府和人民行动起来，共同保护人类赖以生存的地球的环境，促进各国政府严正对待环境治理和生态平衡问题。联合国于 1992 年 6 月召开了题为“环境与发展”的世界各国首脑会议，通过了《里约宣言》和《21 世纪议程》，与会各国一致承诺把走可持续性发展道路作为未来的、长期的、共同的发展战略。

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国，同时也是环境污染的直接受害者；我国汽车等工业迅速发展，大气污染日益严重，数百条河流也严重污染。就拿大气污染来说，造成环境问题的相关物质列于表 12.11-1。

表 12.11-1 大气环境问题与相关物质

环境问题	相关物质
酸雨	NO_x、HC、SO_2、H_2S
光化学烟雾	挥发性有机化合物（VOCs）、NO_x
温室效应	CO_2、CH_4、碳氟化合物、氮氧化物、O_3
臭氧层破坏	氟里昂、卤代烃
有毒、恶臭气体	HCN、卤素、苯、光气、H_2S、甲苯、二甲苯、苯酚、酚类、酮类

我国的环境问题十分突出，保护环境、防治污染是我国一项基本国策。贵金属具有高熔点、高导电性、高抗氧化性、高耐腐蚀性、优良的催化活性，以及特有的敏感性能和生物活性等一系列独特的物理化学性质，是最具有活力、最有作为和高优先权的环保材料，在环境保护、环境治理与环境监测中起着举足轻重的作用。

1 环境治理用贵金属

1.1 汽车尾气净化催化剂

20 世纪末全球有车辆 800 百万辆，汽车的数量，特别是亚洲和拉丁美洲的汽车数量仍在快速增长，使汽车排放的废气成为当代大气的最大污染源，其所含的 CO、NO_x 和 HC 对环境造成严重污染。含铂族金属（PGM）的三元催化剂能有效转化汽车尾气中所含的 CO、NO_x 和 ΣHC，主要化学反应是 CO 和 ΣHC 的氧化，以及 NO_x 的还原。为净化汽车尾气，目前主要采用以 γ-Al_2O_3 为基，PGM 为催化相，能同时除去 CO、NO_x 和 ΣHC 的蜂窝状三元催化剂。催化相合金有 Pd、Pt-Pd、Pt-Rh、Pd-Rh、Pt-Pd-Rh 等，所用铂族金属量占其总用量的百分数列于表 12.11-2。

表 12.11-2 汽车废气催化净化器

铂族金属用量 31.1 kg

年份		1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Pt	汽车	1850	1880	830	1800	1610	1890	2520	2610
	总量	4840	4960	5130	5370	5590	5680	6230	6540
Pd	汽车	1800	2360	3200	4890	5880	5640	5090	3080
	总量	6120	6150	7580	8600	9370	8960	6750	4780
Rh	汽车	464	424	418	483	509	793	566	600
	总量	474	471	467	507	528	612	579	596
汽车用 PGM 量/10^3 oz①		4 114	4 664	4 448	7 173	7 999	8 323	8 176	6 290
相对用量/%		35.98	40.27	33.76	49.55	51.65	54.57	60.30	52.79

① 1 oz = 28.4 cm^3。

1.2 挥发性有机化合物（VOCs）治理用贵金属

目前世界上已发现和使用的有机物约 200 万种，其中常用的有数万种。排放 VOCs 的工业生产部门包括：化学和石油化工，金属涂、镀、喷漆，金属和产品的精炼，印刷，颜料、涂料、油漆生产，制药，树脂/塑料/橡胶生产加工，木材/造纸/纤维加工，电子工业，酚的加工、干燥、熟化，甲醛及纤维素粉饰，苯二甲酸酐、顺丁二酸酐及乙烯氧化物制造，人造纤维生产，动物骨头及尸体处理，烟草干燥、咖啡焙炒等。各种有机物在生产过程和使用过程中的挥发造成严重的大气污染，危害人类健康。VOCs 与 NO_x 在加热或阳光照射下进行光化学氧化反应，生成地面上雾的主要成分——臭氧，人们暴露于臭氧中会引起气喘、胸痛、肺部功能降低等呼吸系统疾病，环境中的臭氧也影响农作物生长。此外，大约有 40 万种有机化合物（主要为含 S、N 的烃类、酸类、酮类化合物和脂肪酸等）有刺鼻的恶臭味，不但难闻，而且对人体有害。

1.2.1 治理 VOCs 用贵金属

1）催化氧化法 在 760℃下焚烧，使 VOCs 转变为水和二氧化碳是治理 VOCs 的传统方法，采用 Pt 族金属蜂窝载体催化剂进行催化氧化是近几年开发的一种治理 VOCs 的新方法。对多数 VOCs 的催化氧化温度约为 280～400℃（对 CO 气体 200～250℃）。Pt 族金属是重要的氧化催化剂材料，它的采用大大降低了焚烧温度，降低了成本，并可提高效率。Pt 族金属氧化催化剂还可以安装在热焚烧装置中使 VOCs 得到完全氧化。

2）冷等离子体技术 带有催化剂的冷等离子体技术可以在较低温度下快速氧化 VOCs，已用于破坏空气、土壤和水中的 VOCs。采用 Pd 涂复的 γ-Al_2O_3，或 Pt、Rh 催化剂，不仅可氧化 VOCs，还可分解 SO_2、NO_x、CO_2 等气体。

3）半导体光矿化催化净化法 由于 VOCs 对人体的巨大危害，治理 VOCs 的研究一直在进行。近年来，半导体光矿化催化净化系统研究已取得成果，这一方法可以使许多有机污染物完全矿化。光催化可用于净化水和空气中的有机物质，其总反应可归纳为式（12.11-1）和式（12.11-2）。

$$\text{有机物} + O_2 \xrightarrow[h\nu \geq E_{bg}]{\text{半导体}} \text{矿物} \tag{12.11-1}$$

$$\text{有机物} + 2H_2O \xrightarrow[h\nu \geq E_{bg}]{\text{半导体}} CO_2 + 2H_2 \tag{12.11-2}$$

半导体光矿化催化净化系统采用 TiO_2 作催化剂，在其上沉积 Pt 和 Pd 作为氧还原催化剂可以提高 VOCs 的净化率，明显地改善 VOCs 光矿化的总速率，并可用于空气和含有异质原子如 N 和 Si 的 VOCs 净化。可以被光矿化的有机物、商品化的 TiO_2 和空气净化用光催化系统分别列于表 12.11-3、表 12.11-4 和表 12.11-5。

表 12.11-3 可以被光矿化的有机物

烷烃	苯酚
卤素烷烃	卤素苯酚
脂族乙醇	芳香族羧酸
脂族羧酸	聚合物
烯烃	表面活化剂

续表 12.11-3

卤素烯烃 芳香族 卤素芳香族 硝基卤素芳香族	除草剂 农药 染料 激素

表 12.11-4　商品化的 TiO_2

产品名称	晶粒尺寸/nm	相组成	孔隙度	表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
P25①	21～30	70:30 锐钛矿:金红石	无孔	55
UV100②	6	100%锐钛矿	介孔	250
锐钛矿③	47	100%锐钛矿	—	10

① Degussa-Hüels 公司产品。
② Sachtleben Chemie 公司产品。
③ Aldrich Chemicals 公司产品。

表 12.11-5　空气净化用光催化系统

TiO_2 载体种类	Pt 沉积方法	铂族金属含量（质量分数/%）	污染物	E-因子①
P25	光催化	0.4	甲苯	3
P25	光催化	0.2	乙醇	2.2
P25	光催化	0.2	苯醛	1.5
P25	光催化 H_2 气下热还原	0.2	甲苯	1.3
溶胶-凝胶	化学还原($NaBH_4$)	0.1	苯	1.25
溶胶-凝胶	化学还原($NaBH_4$)	0.3	乙烯	0.8
UV 100	光催化	0.4	丙酮	0.6
P25	光催化	0.5	乙醛	0.5
P25	H_2 气下热还原	0.1～2	三氯乙烯	0.1

① E-因子（增强因子）＝载铂族金属的加工速率/不载铂族金属的加工速率。

1.2.2　国外 VOCs 净化用载贵金属催化剂产品

国外贵金属公司对 VOCs 净化开展了多年研究，一些产品已商品化。日本田中公司开发的 VOCs 氧化催化剂—Pt、Pd 微粒弥散在金属蜂窝状基体上，其表面积比采用其他基体大 50%，各种载体性能比较列于表 12.11-6，催化剂性能指标列于表 12.11-7～表 12.11-9。

表 12.11-6　载体性能比较

载体	金属蜂窝 Fe-Cr-Al	陶瓷蜂窝 SiO_2-Al_2O_3-MgO	小球状 γ-Al_2O_3
热导性	大	小	小
相对堆密度	0.4～0.6	0.6～0.7	0.4～0.8
热容量	小	中	大
空速/h^{-1}	30 000～60 000	20 000～40 000	10 000～30 000
压力降 1①	5.5	7.1	41.5
抗热振性	强	弱	中
强度	强	弱	中

① 1 指在 1.0 N·m/s 200℃空气中的压力降。

表 12.11-7　标准的金属蜂窝催化剂

	尺寸/mm	体积/mL	气体处理量（SV＝60 000）/$L \cdot min^{-1}$
立方形	100×100×50	500	500
	150×150×50	1 125	1 125
	50×30×27.5	41	41
圆锥形	50A（Φ55.5）×50	121	121
	80A（Φ84.0）×50	277	277
	100A（Φ108.0）×50	458	458
	150A（Φ157.5）×50	974	974
	200A（Φ208.0）×50	1 699	1 699
PHC 单元	50A×200	242	242
	80A×200	554	554
	100A×200	916	916
	150A×200	1 948	1 948

表 12.11-8　预热型催化剂

催化剂体积/mL	气体处理量（SV＝60 000）/$L \cdot min^{-1}$
277	277
554	554
458	458
916	916
974	974
1 948	1 948

表 12.11-9　电加热催化剂

催化剂尺寸/mm	体积/mL	气体处理量（SV＝60 000）/$L \cdot min^{-1}$
100A×250	916	687
100A×300	1 374	1 145
150A×250	1 948	1 461
150A×300	2 922	2 435
200A×250	3 398	2 549
200A×300	5 097	4 248

1.2.3　脱臭用贵金属

在所有金属中，Pd、Pt 催化剂脱臭最为有效，可以采用 Pt、Pd 担载量为 0.1%～0.5%（质量分数）的催化剂或 Pt、Pd 整体催化剂脱臭，如Pd(Pt)/Al_2O_3 和 PdO 用作甲烷氧化反应催化剂，（0.5%～10%）Pt/γ-Al_2O_3 用作 n-乙烷氧化催化剂。田中公司开发了除臭催化剂，其尺寸和性能分别列于表 12.11-10 和表 12.11-11。

表 12.11-10　含贵金属的氧化脱臭催化剂①

产品名称	小球尺寸/mm
Platinate 小球催化剂	φ2～4
Platinate 小球催化剂	φ4～6
Pd 小球催化剂	φ2～4

① 燃烧温度 200～300℃，可从废催化剂中回收贵金属，可以制作特殊尺寸的蜂窝载体。

表 12.11-11　催化剂的净化率

净化组分	预处理温浓度 $/10^{-6}$	净化率/%	催化剂层温度/℃	SV/h^{-1}
甲苯	1 200	99.7	250	20 000
	1 200	≥99.9	300	20 000
	1 000	98.6	420	40 000
己烷	2 100	99.7	350	20 000
乙基乙酸盐	1 320	99.9	350	20 000
苯乙烯	5 000	99.9	350	20 000
甲醛	10	99.4	350	20 000

1.3　治理 NO_x 和 SO_2 用贵金属

硝酸工业和使用硝酸的部门在涉及高温燃烧的生产过程中向大气排放大量 NO_x。NO_2 刺激肺部，降低人体对流感的抵抗力，也是形成“酸雨”的重要组分，影响陆地和水生生态系统；NO_x 与大气中的烃类有机物在阳光的照射下产生光化学反应形成过氧化酰基硝酸脂会造成“烟雾事件”；N_2 沉积于水中使其营养过量，导致藻类污染产生，影响水质和水生环境；NO_2 和空气中的硝酸反应还会形成薄雾，影响交通和人们生活。目前，煤和石油是重要的矿物燃料，所含的 S 在燃烧过程中生成 SO_2 气体，空气中的 SO_2 是形成“酸雨”的主要原因，由于煤和石油作为燃料用量巨大，向大气排放的 SO_2 数量十分可观。

对石油燃料，国内外主要采用贵金属催化剂催化加氢脱硫，使石油产品中硫的含量大大降低。对硝酸工业造成的 NO_x 污染处理，目前主要采用非选择性还原性燃料，如 H_2、CH_4、合成氨气等在贵金属催化剂作用下使 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O，或将排烟中的 SO_2 加入还原剂 CO 等用贵金属催化剂催化转化 NO_x 和 SO_2 和 S。对煤燃烧所产生的 SO_2 的治理有多种方法，如煤直接燃烧后对废气先采用静电除尘，然后用 V 或 CaO 催化剂将 SO_2 转化为 SO_3，用水吸收生成 H_2SO_4，但除硫效率低（约 50%）；又如将煤预处理后再使用，但效率也很低；城市里将煤气化，通过各种方法降低燃烧产物中 SO_2 的含量，效率虽有提高但投资较大。目前，煤炭除硫仍然是较大难题。

1.4　治理工业污水用贵金属

水的污染源主要是无机化学耗氧物质和有机化学耗氧物质，以及重金属盐类等有毒有害的物质。处理的方法有氧化法、离子交换法、凝聚法、电渗法、吸附法和生化处理等方法。湿式空气氧化法（WAO）和催化湿式空气氧化法（CWAO）是工业污水处理的新技术，具有废水量少，高浓度、难生物降解的有机物可以被氧化为最简单的无机化合物而除去等优点，逐步获得广泛应用。

1.4.1　湿式空气氧化法和催化湿式空气氧化法

WAO 指在一定温度（200 ~ 300℃）和压力（2 ~ 15 MPa）下废水中的有机物或无机物与空气中的氧发生反应，使绝大多数复杂的有机化合物被氧化为 CO_2、H_2O 及可生物降解的简单化合物的方法。该方法主要用于除去高浓度、难生物降解的有机物，首先在焦炉煤气工业污水及机械工业含氰废水处理中获得成功，并已在染料、造纸、制药、酒精、有机化工、食品等四十多种有机废水治理中得到应用，特别是对高浓度难生物降解的有机废水的处理取得很好效果，并且可同时除去水中的联氨、氰化物、氨等有害物质，对化学需氧量（COD）的清除率达到 75%。在 WAO 法的基础上引入贵金属催化剂发展的 CWAO 法可改善反应条件（温度和压力），缩短反应时间，提高净化效率。CWAO 法处理废水可采用含贵金属均相催化剂或非均相催化剂，后者发展较快。常用的催化剂列于表 12.11-12。

表 12.11-12　CWAO 法常用的催化剂

催化剂	工艺	操作条件	应用范围
Pt，Re，Ce，La 等	空气氧化		含烃类及含油废水
含贵金属均相催化剂	空气氧化	200 ~ 320℃，酸性	含多氯联苯废水
铂化的 TiO_2 催化剂	空气氧化	pH11，光氧化	含四氯化碳废水
Pt，Pd-C 催化剂	空气氧化	常压，低温	含甲醛废水
Pd 催化剂（均相或非均相，浓度 < 50 mg/L）	空气氧化	100 ~ 150℃，1 ~ 4 MPa，1 ~ 5 L/h	含甲酸或甲酸盐废水
Pt 活化的催化剂	空气氧化		含丙烯酸、乙酸、顺丁烯二酸、丁酸废水
Pt/TiO_2 催化剂	空气氧化	150 ~ 200℃	含硝基酚废水
Ru，Pd/Ni-Cr，Pt-C 催化剂	空气氧化	100 ~ 200℃，5 ~ 10 MPa	含苯酚、2，4-二氯苯酚、2，3，5-三氯酚废水
Ag-TiO_2 催化剂	光催化氧化	pH3	含苯酚废水
镀 Pt 的 TiO_2	光催化氧化		含苯酚及氯酚废水
Pd-C 催化剂	先催化还原，再氧化	200℃，1.8 MPa，3 h	含对硝基酚废水
Ru/活性炭催化剂	空气氧化	448 ~ 473 K	含醋酸废水
Pt-Pd/TiO_2-ZrO_2 蜂窝催化剂	NS-LC	220℃，4 MPa，2 h	含对苯酚、甲醛、乙酸、葡萄糖等废水≥99%
贵金属及碱金属/TiO_2 或 TiO_2-ZrO_2 蜂窝或球形催化剂	空气氧化		含高浓度氨（< 10 mg/L）废水
Pt/载体	Kurita	50 ~ 100℃	净化氨

1.4.2　半导体光矿化催化净化法

新开发的半导体光矿化催化水净化系统列于表 12.11-13 和表 12.11-14。

1.5　控制“温室效应”用贵金属

大气中的一些气体允许阳光渗透过大气层到达地面，天然的温室气体如水蒸气、CO_2、CH_4、N_2O、O_3 等捕获部分太阳的红外辐射使地球温暖；工业生产和交通运输的发展使

表 12.11-13　水净化用光催化系统（E 因子 > 1）

TiO_2 载体种类	铂族金属沉积方法	铂族金属含量/%	污染物	E 因子①
P25	光催化	Pt,1	甲醇(pH = 5.1)	7.8
UV 100	光催化	Pd,0.01 ~ 2	Na2,2-二氯丙酸盐	3 ~ 7
锐钛矿	光催化	Pt,1	三氯乙烯	6
锐钛矿	光催化	Pt,1	三氯乙烯	5
P25	光催化	Pt,0.5	三氯乙烯,苯、乙苯和二甲苯	4.8
P25	光催化	Pt,1	乙醇(pH = 5.1)	4.2
P25	光催化	Pt,1	二氯醋酸	3
锐钛矿	化学还原	Pt,1	三氯乙烯	3
P25	热还原	Pt,1	乙醇(pH10.9)	2.4
P25	光催化	Pt,1	甲醇(pH10.9)	2.4
锐钛矿	光催化	Pt,0.5	三氯乙烯	2.4
UV 100	光催化	Pt,0.1 ~ 1	二氯醋酸	2 ~ 3
锐钛矿	光催化	Pt,1	甲苯	1.5
P25	光催化	Pd,1	甲醇(pH = 5.6)	1.4
P25	热和光催化	Pd,0.15	1,4-二氯苯和水杨酸	1.3 ~ 1.4
锐钛矿	光催化	Pd,0.5	甲苯	1.2
P25	光催化	Pt,1 Pd,1	乙醇(pH = 5.5)	1.2
P25	物理混合	Pd,1	三氯乙烯(pH = 5.4)	1.1

① E 因子:载铂族金属的加工速率/不载铂族金属的加工速率。

表 12.11-14　水净化用光催化系统(E 因子 < 1)

TiO_2 载体种类	沉积方法	金属含量/%	污染物	E 因子
UV-100	光催化	Pt,1	4-氯酚	1
P25	光催化	Pt,0.1	硝酸甘油,罗丹明 6G	1
P25	光催化	Pt,1	2,4-二氯苯氧醋酸	1
P25	光催化及化学还原	Pt,1	三氯乙烯	< 1
P25	光催化	Pt,1	三氯甲烷(pH = 5.4)	0.6
P25	光催化	Pd,1	钠 2,2-二氯丙酸 Na 盐	0.5
P25	H_2 保护下热还原	Pt,1	氯苯甲酸	0.4
P25	光催化	Pt,1	三氯甲烷(pH = 5.6)	0.3
P25	物理混合	Pd,1	乙醇(pH = 5.1)	0.3
P25	光催化	Pt,1	三氯乙烯(pH = 5.2)	0.1

矿物燃料煤和石油的用量越来越多，向大气排放的 CO_2 量也越来越大，CO_2、CH_4、N_2O 三种天然温室气体的浓度迅速上升，影响大气层成分和地球的气候。CO_2 的大量排放不但引起自然灾害，而且使地球平均温度逐年升高，将引起南极和北极冰山溶化，海平面升高，称之为“温室效应”。除了天然温室气体外，影响温室效应的气体还有 CO、NO_x、不含沼气的挥发性有机化合物 NMVOCs 等。1997 年 38 个工业化国家要求在 2008 ~ 2012 年间将温室气体的排放降低到低于 1990 年水平，其中，欧盟、美国和日本分别降低 8%、7%和 6%。针对这一全球性问题，世界各国开展了大量研究，其主要措施，一为开发利用新型能源和提高能源利用效率，减少人类对矿物燃料的用量和依赖；另一方面，积极采取措施治理排放的 CO_2。

国外对排放的 CO_2 的治理主要采用催化方法使其转化为 CH_4 和一系列含碳的有机物。科学家曾设想采用光催化剂，利用太阳光使水分解为 H_2 和 O_2，然后再在催化剂作用下使 CO_2 和 H_2 反应，生成 CH_4 并进一步反应生成碳原子数更多的高烃类有机物。贵金属及其络合物是光分解水制 H_2 的催化剂材料和光敏剂材料。为了控制“温室效应”，高效贵金属催化剂的开发最为关键。

概括起来，贵金属环境催化剂的应用列于表 12.11-15。

表 12.11-15　贵金属环境催化剂应用举例

贵金属催化剂	治理对象
Pd、Pt、Rh、Ru 或 Ag + 其他金属氧化物	NO_x
$Pt + Cr_2O_3$	有毒有机污染物
Pt + Ir/载体	净化较宽范围内的 NO_x
Pd（或 Pt）+ Ce + Fe	1 000℃下的碳氢化物、CO 等
Pd、氧化铈、氧化钡	碳氢化合物、CO、NO_x
Pt + Ir + 其他有关金属	NO_x
贵金属块体催化剂	烟道气体净化
含贵金属催化剂	分解臭氧
含贵金属催化剂	气体中的 NH_3
含 Pt、Pd、Rh 的催化剂	硝酸厂尾气
Pt、Pd 催化剂	CO
贵金属（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 等）的催化剂	可燃气体
含 Au 催化剂	CO

2　环境监测（控）敏感元器件用贵金属

2.1　气体传感器用贵金属

人类生存需要洁净的大气环境，然而，由于工业和生活废气的排放和泄漏对人类生存造成极大危害。我国目前每年排放于大气中的污染物达 4 000 万吨，排放的有害气体包括来自于化学、石油、电子、煤炭、矿业等工业部门的 CO、SO_2、H_2S、Cl_2、Br、HF、NO_x、NH_3、HCN、光气（$COCl_2$）、苯（C_6H_6）、甲醛（CHO_2）、甲基溴化物（CH_3Br）、砷化物（AsH_3）、磷化物（PH_3）、硼化氢（B_2H）、硅烷（SiH_4）、锗烷（GeH_4）、煤气、天然气、液化气等，以及各种有机试剂的挥发产物。气体传感器应用范围很广，在环境保护中主要用以检测各种有毒、有害气体和可燃气体，对消除环境污染、保障人民身体健康起到了积极作用。贵金属因具有优良的电学性能和特殊的表面活性和催化性能，在气体传感器中主要用作加热器材料、电极材料和催化材料，也用作气敏材料或气敏材料的添加元素以提高传感器的灵敏度和选择性。各种含贵金属的气敏传感器已用于 NH_3、H_2SO_4 气体、CO、

氯乙烯、HCN、卤素、苯、光气、H_2S、二甲苯、甲醇等可燃气体或有毒气体的检测。对环境中各种有害气体的快速检测和报警对治理环境、保障人身安全和健康有重要意义。

2.1.1 有毒有害气体快速探测用传感器

有毒有害气体探测用传感器有 4 种类型。

1）电化学传感器　电化学传感器有伽伐尼电池气体传感器和定电位电解气体传感器 2 种类型，是通过电化学反应或催化电化学反应测量有毒有害气体的一种传感器。其中，开发于 20 世纪 80 年代初的定电位电解气体传感器使用广泛，它由 3 个贵金属气体扩散电极组成，每一电极含有防水层、由贵金属构成的电荷收集网和催化层。使用时可选择外加电压和电极的形式。当有毒气体，如 CO 经过工作电极的防水层到达催化层时，与电解质中的水反应，形成 CO_2，放出电子，电子由电荷收集网收集，在对电极上氧和氢得到电子发生反应生成水。外电路的工作电极维持电位恒定，电流大小与被测气体的浓度成正比，通过对放大电流的测量可探测有毒气体浓度。定电位电解法测量准确，灵敏度高（可测至 10^{-6} 级），已用于对低浓度 CO、NO_x、$COCl_2$、HCN、AsH_3、PH_3，B_2H_6、SiH_4、GeH_4 等作准确测定。

2）金属氧化物半导体气体传感器　金属氧化物半导体气体传感器开发于 70 年代，有烧结型、厚膜和薄膜等形式，主要用于探测可燃性气体。烧结型 n - SnO_2 是广泛使用的气敏材料，添加贵金属 Pt 或 Pd 于 SnO_2 中，因其具有的催化活性使 SnO_2 敏感材料的灵敏度大大提高，并可改善低温敏感特性。添加贵金属的 SnO_2 气体传感器已广泛用于城市燃气和井下甲烷报警，主要用作液化石油气敏感元件、天然气敏感元件、管道煤气敏感元件、矿井用热催化式气敏元件、化工和冶金用敏感元件、各种有毒气体敏感元件、汽车和锅炉用氧敏元件、烟气敏感元件、电化学和固体介质气敏元件，以及家用燃气自动监控等元件。金属氧化物半导体气敏传感器及检测对象列于表 12.11-16。采用厚、薄膜技术制作的金属氧化物半导体气体传感器灵敏度高，选择性好，响应时间快，易于集成化，是气体传感器发展的方向。厚膜传感器由直径为 1 mm、沉积了 Pt、Ru 或 Au 作电极、表面沉积了含 Pt 族金属的半导体材料的 Al_2O_3 管构成，带有 Pt 丝电极引线。半导体吸附有毒气体后电阻发生变化，可用于探测低浓度（10^{-6}，10^{-9}）有毒气体。薄膜传感器将贵金属沉积在 Fe_2O_3、ZnO、SnO_2 或 In_2O_3 半导体材料上。一当半导体表面吸附了有毒气体，电阻就会发生改变。厚、薄膜气体传感器除以 Pt 或 Pd 作添加元素外，还以 Au 浆作电极，Au 丝作电极引线，RuO_2 浆作加热器，使用大量贵金属材料。

表 12.11-16　金属氧化物半导体气敏传感器材料及检测对象

材　料	检测对象
SnO_2 + Pt	C_2H_2、CO，酒精
SnO_2 + Pt + Pd	CO、C_2H_2
SnO_2 + $PtCl_2$	C_2H_2、H_2、C_3H_8、CH_4
SnO_2 + PdO + MgO	还原性气体
ZnO + Ag_2O	酒精、丙酮
ZnO + Pt + Ga_2O_3	CH_4、NH_3
ZnO + Pt + Pd	易燃气体
V_2O_5 + Ag	NO_2
Ag_2O	硫醇、含硫醇羟化合物

续表 12.11-16

材　料	检测对象
SnO_2 + Pd，PdO	C_3H_3、乙醇
ZnO + Pd、Pt、Pt + Ca	可燃气体、CH_4
SnO_2 + $SnCl_2$ + Pd、Pt、过渡金属	CO、C_3H_8
Pt 催化剂/Al_2O_3/Pt 系	可燃气体
CoO + 贵金属	O_2
CrO + Pt、Ir、Pd、Rh 等	丙酮、醋酸乙烯
Zn_2O_5 + Pt	可燃气体
WO_3 + Pt	H、还原性气体、NH_3、H_2S
Au 薄膜	H_2、N_2H_2
In_2O_3 + Pt	H_2、碳氢化合物
Pd + TiO_2	H_2
Pd 膜、Pd/MOSFET 膜	H_2
Pd/GaAs、Pt/GaAs	H_2、碳氢化合物
γ-Fe_2O_3 + Pt、Ir	可燃气体
Si_3N + Pt	CO
（W，Mo，Cr，Fe，Ti）等氧化物 + Pt、Ir、Rh、Pd	H_2、N_2H_4、NH_3、H_2S

3）金属氧化物半导体场效应气体传感器　金属氧化物半导体场效应气体传感器主要用于探测氢。采用贵金属 Pd、Pt、Ir 或 Rh 栅，含氢气体在半导体表面分解为原子氢，原子氢扩散进贵金属栅内表面，在金属-绝缘体界面产生双极，引起金属功函数增加。功函数的变化与气体浓度成正比。由于 H_2S、NH_3、HCN 在 Pd 栅上分解，因而可以被探测。改进后的传感器还可以探测 CO 等不含氢的气体。

4）可燃性气体催化传感器　催化传感器用已知电阻的 Pt 或 PtRh 丝绕成线圈，再加上支撑层和贵金属催化剂，经活化、还原时效及与参比元素配对制成。可燃性有毒有害气体如甲烷、一氧化碳、乙炔、煤气、液化石油气、汽油、酒精、甲苯等与催化剂接触，在贵金属绕制的线圈上被催化氧化，放出的热量使贵金属线圈电阻升高，可用电桥测得阻值变化输出的电信号毫伏值，并从其与可燃性气体浓度的线性关系测出其浓度值。这类传感器可作为上述有毒有害气体的快速准确报警和监控，已用于化工、冶金、烤漆、石油等工业部门及家用燃气、交通安全管理等领域。我国已制成多种型号的专用传感器，用于上述部门作环境污染监控和安全生产管理，并应用于家庭生活。目前国外正在研究发展与计算机结合，用模式识别解决混合气体中的每一单独组份的关系以及催化剂抗中毒等问题，以开发新型高性能多用途传感器。

除上述传感器外，贵金属还用于电位式气敏传感器作电池电极（表 12.11-17）。

表 12.11-17　气 - 固反应式固体电解质电池结构（气敏传感器）

电池结构式	被检测气体	工作温度 /℃
(-) Ag｜$SrCl_2$ - KCl - AgCl｜Cl_2，Pt(+)	Cl_2	100 ~ 450
(-) Ag｜Li_2SO_4 - Ag_2SO_4｜SO_2，SO_3，空气，Pt (+)	SO_2	500 ~ 750

续表 12.11-17

电池结构式	被检测气体	工作温度/℃
(-)Ag|Ag^+-β-Al_2O_3|Ag_3AsO_4|AsH_3,空气,Pt(+)	AsH_3	600~740
(-)Ag|$AgZr_2(AsO_4)_3$|AsOx,O_2,Pt(+)	AsOx	600~900
(-)Ag|AgCl-$SrCl_2$|SrHCl|H_2,Pt(+)|	H_2	330~430
(-)Ag|$(Ag,Na)_8(AlSiO_4)_6(NO_2)_2$|Au,$NO_2$	NO_2	150~250

2.1.2 氢气传感器

氢气无色无嗅、易燃，和氧混合后易爆炸，作为燃料或气体介质必须防止泄漏，因而，在氢气使用场合须采用氢气泄漏报警装置。贵金属 Pd 对氢具有特殊的选择性吸附能力，而且吸附氢后物理性质发生变化，因而是制作氢传感器、保证氢气安全使用的关键材料。

1）金属氧化物半导体场效应晶体管（MOSFET）氢传感器　将用溅射方法制备的具有催化活性的 Pd（厚度为 20 nm）与半导体-绝缘体结构结合构成氢敏感场效应晶体管（MOSFET），可以探测空气中含量仅为 0.5×10^{-6}的氢；采用 Pd-Ir 合金栅或以 Pt-、Ir-、La-改良的 Pd-MOS 器件不仅对氢敏感，而且对乙醇、乙烯和氨分子敏感；在 Pd 栅表面再沉积 Pt、Ir 层可以提高对氨的灵敏度。MOSFET 氢传感器已用于氢泄漏报警和火灾报警，以及工业、医学等领域。但是，其长期稳定性仍需改善。

由于氢物理或化学吸附在气体敏感层上会引起功函数的变化，可以用 Pd 合金（Pd-Ag，Pd-Ni）混合悬挂栅场效应晶体管（HSGFET）气体传感器探测氢。所需功率 <10 mW。共蒸发沉积将 Pd-Ag，Pd-Ni 薄膜沉积在 TiO_2 涂覆的 Si 片上，可以探测室温下 2%氢。

2）光学氢传感器　利用 Pd 薄膜吸附氢后透光率发生变化的特殊现象在玻璃基片表面用射频（RF）磁控溅射方法沉积 Pd 薄膜制作成可直接读数的氢传感器。当传感器暴露于含氢气氛中时，对 780 nm 波长光的反射率增加，在一定浓度下达到饱和。随气氛中氢浓度增大，透光率变化增大，响应时间缩短，恢复时间延长。

基于电学测量探测氢要求 Pd 膜连续，厚度大于 100 nm，而采用激光诊断技术，只需 Pd 膜厚度约为 10 nm 的 Pd-SiO_2/Si。薄膜的绝对反射率与环境中氢的浓度有关。空气中氢浓度与厚度为 8 nm 的 Pd-SiO_2 膜反射率的关系示于图 12.11-1。

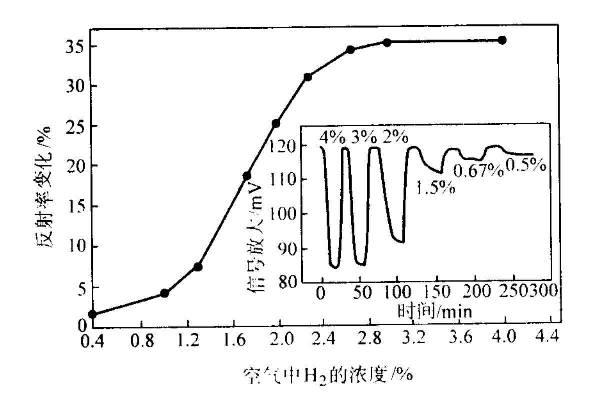


图 12.11-1　空气中氢浓度与 Pd 膜反射率的关系

采用物理气相沉积技术（PVD）在 WO_3 表面沉积 Pd 薄膜，当 Pd 吸附氢后，原子 H 使 WO_3 还原，随还原程度变化 Pd 薄膜的颜色发生如下变化：

WO_3(黄)→$W_{20}O_{58}$(蓝紫)→$W_{18}O_{49}$(红紫)→WO_2(棕)→W_3O(铅灰色)

用光纤探测 Pd 薄膜颜色变化可以建立防爆型氢传感器。

3）固体氢传感器　采用 Pd 和 Pd 合金薄膜的固体氢传感器选择性好，灵敏度高，响应时间快，已用于以氢为燃料的宇宙飞船作氢泄漏报警。

2.1.3 氧传感器

1）汽车工业用氧传感器　工业发达国家汽车普及率高，由汽车排放的尾气中所含的 CO、ΣHC 和 NO_x 对大气造成严重污染，大气中 90%以上的 CO 来自于汽车尾气。我国汽车工业与国外相比虽有较大差距，但发展速度较快，随之而来的尾气污染将成为严重问题。国内已决定逐步限制含铅汽油的使用，为采用汽车尾气净化催化剂治理尾气污染创造了条件。目前，采用能同时氧化 CO 和 ΣHC，并能还原 NO_x 的三元催化剂治理汽车尾气。采用三元催化必须精确控制进入发动机的空气/燃料比值。研究表明，控制空/燃=14.5，在 Pt 族金属催化剂作用下，CO、ΣHC 和 NO_x 的去除率可达 90%。因此，必须在汽车尾气净化装置中安装氧传感器探测尾气中氧的含量，并将信息反馈给电子喷油装置即可对空/燃比进行准确控制。目前汽车用氧传感器有两种：其一为带有 Pt 电极的 ZrO_2 或 TiO_2 氧传感器；其二为由 Pt 线圈和含 Pt 族金属催化剂的氧化物构成的传感器，气体在催化剂表面燃烧引起温升，导致 Pt 线圈电阻率发生变化，从而探测氧的含量。由于机动车辆尾气中需测量气体的浓度较低，一般为 10^{-6}级，甚至 10^{-9}级，因而对传感器的灵敏度和选择性提出很高要求。国内采用粒径为 10~50 nm、无团聚的 TiO_2 粉末制备致密（96%理论密度）的氧化锆电解质管，管内外连接贵金属多孔电极层，组装成氧传感器。在贫氧 1 和富氧 2 条件下，温度对氧传感器电动势的影响示于图12.11-2。

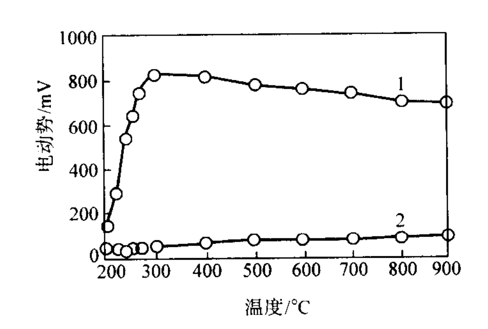


图 12.11-2　温度对氧传感器电动势的影响
1—贫氧；2—富氧

2）食品工业用氧传感器　食品包装、厌氧过程和生物技术采用光学氧传感器。多数光学氧传感器对分子氧有可逆的和特殊的响应，表现为光发射强度的改变。早期光学氧传感器中重要的材料是 3 种铂族金属配合物：以 $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ 为代表的 tris（4，7-二苯基-1，10-菲绕啉）-Ru（Ⅱ），tris（1，10-菲绕啉）Ru（Ⅱ）以及 tris（2，2′-bipyridyl）（Ⅱ），$[Ru(bpy)_3]^{2+}$，其主要特性列于表 12.11-18，Ru 系光学氧传感器的主要性能列于表 12.11-19。

3）光学氧传感器　采用铂族金属（Pt 和 Pd）卟啉作为发光探针的氧传感器发展很快，有些已商品化。探针吸收和发射波长分别为 540 nm 和 655 nm 的可见光，激发态寿命长（>10 μs）。其主要性能列于表 12.11-20。

表 12.11-18 Ru 配合物的光化学特性

离子	发光寿命 /μs	最大吸收波长 /nm	摩尔吸收率 /$10^4 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	最大发射波长 /nm	发光量子场	淬灭速率常数 /$10^9 dm^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	氧分压/torr①
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	0.60	423,452	1.46	613,627	0.042	3.3	376.8
$[Ru(phen)_3]^{2+}$	0.92	447,421	1.83,1.90	605,625	0.080	4.2	111.3
$[Ru(dpp)_3]^{2+}$	5.34	460	2.95	613,627	-0.30	2.5	29.8

① torr = 133.3 Pa。

表 12.11-19 Ru 系光学氧传感器的主要性能

发光离子对	包封介质	A(0.001)	B(0.001)	b(0.001)	氧分压/torr
$[Ru(bpy)_3]^{2+}(ph_4B^-)_2]$	醋酸纤维素 + TBP 增塑剂(200 h^{-1})	7.05	2.88	17.74	126
$[Ru(bpy)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	带有氧化硅填充物的硅胶(RTV118;GE)	1.15	2.91	2.48	377
$[Ru(bpy)_3]^{2+}(Cl^-)_2]$	弥散在硅胶(E43;Waker)中载于 kieselgel 上的染料	1.46	8.59	2.43	124
$[Ru(phen)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	带有氧化硅填充物的硅胶(RTV118;GE)	3.94	10.14	9.03	111
$[Ru(phen)_3]^{2+}(Cl^-)_2]$	弥散在硅胶(F43;Waker)中载于 kieselgel 上的染料	13.83	4.49	4.22	57.3
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ph_4B^-)_2]$	PMMA + TBP 增塑剂(133 h^{-1})	15.0	29.0	5.63	28.0
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(DS^-)_2]$	硅胶(E43;Waker)	5.39	20.18	9.93	54.0
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	带有氧化硅填充物的硅胶(RTV118;GE)	21.95	12.28	1.92	29.8
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	带有氧化硅填充物的硅胶(RTV118;GE)	35.05	25.47	15.88	18.3
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	硅胶(RTV 732;DOW Corning)	12.96	20.33	4.52	32.6
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	聚苯乙烯	1.28	1.15	1.13	495
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(ClO_4^-)_2]$	聚氯乙烯	6.30	1.46	3.92	138
$[Ru(dpp)_3]^{2+}(Cl^-)^2]$	硅胶(RTV 732;DOW Corning)	1.93	47.19	20.98	33.9

注：A、B、b 为与动力学和溶解度有关的常数。

表 12.11-20 Pt 和 Pd 卟啉基氧传感器

探针	寿命/μs	发射波长 /nm	介质	氧分压 /torr
Pd-CPP	0.40	667	水	0.535
Pd-CPP	0.80	667	硅胶,橡胶,RTV118	3.57
Pd-CPP	1.06	667	聚苯乙烯	7.2
Pd-CPP	0.91	667	聚甲基丙烯酸甲酯	27.1
Pt-OEPK	0.061	760	聚苯乙烯	49.2
Pt-OEPK	0.061	759	聚苯乙烯	56.9
Pt-OEPK	0.058	759	聚苯乙烯	32
Pd-OEPK	0.46	790	聚氯乙烯	5.6
Pt-OEPK	0.064	759	聚氯乙烯	685
Pd-OEPK	0.44	790	花生酸 Langmuir-Blodgett 膜	89.3
Pd-TPP	—	690	水	2.58
Pd-TSPP	1.0	702,763	水	0.40
Pd-TSPP	0.5	698,685	水	0.29
Pd-CPP	0.53	667	硅胶	8.0
Pt-TDCPP	0.082	650	橡胶	3.7
Pt-TFMPP	0.030	646	RTV732	6.4

续表 12.11-20

探针	寿命/μs	发射波长 /nm	介质	氧分压 /torr
Pt-BrTMP	0.023	721	聚苯乙烯	—
Pd-OEP	0.99	670	聚苯乙烯	53.9
Pt-OEP	0.091	644	聚苯乙烯	0.481
Pt-OEP	0.091	644	—	

注：CPP—coproporphyrin；OEPK—octaethyl porphyrin ketone；TPP—tetraphenylporphyrin；TSPP—tetrakis（4 - sufonatophenyl）；TDCPP—meso - tetra（2，6， - dichlorophenyl）porphyrin；TFMPP—meso - tetra（3，5 - bis（trifluoromethyl）phenyl）porphyrin；BrTMP—meso - tetramesityl - β - octabromoporphyrin；OEP—octaethyl porphyrin。

2.1.4 光学纤维传感器

光学纤维传感器具有不受电磁干扰、无源性行为、多重通道，以及小尺寸、小质量等优点已发展用于化学工业气体探测。开发的多核的 Ag - Au 配合物 $(Au_2Ag_2(C_6F_5)_2L_2)_n$（L = 吡啶，2，2 二吡啶，1，10 - 菲绕啉及其他），是橙色或红色的固体，在丙酮、甲醇或乙醇等溶剂存在的情况下变为白色。通过短的 Au - Au 接触这一多色的有色结构消失，先变成 4 核结构，形成既无 Au - Au 键，也无 Au - Ag 键的、无色的阴离子 - 阳离子配合物。配合物被涂覆于标准通信光纤表面，可用于 VOCs 探测，还可以探测溶解于水中的丙酮。

2.2　水污染探测器用贵金属

以半径为62 μm的Ir丝为芯部电极，镀以Hg层制备的超微电极可以探测水中微量的重金属Pb（0.1 nm）和Cd（0.5 nm）污染，重现性和可靠性几乎达100%。

CTD四电极电导池可用于测量排放于水中污染物的浓度，电极为陶瓷/Pt电子浆料/Pt黑镀层。当镀上铂黑后，极化阻抗2 000 Ω降至10 Ω以下。用离子色谱法测定水中氰化物和硫化物，采用Ag工作电极、Ag/AgCl参比电极和不锈钢对电极。

2.3　其他与环境监控相关的含贵金属敏感材料及配套材料

导电敏感材料：Ti-Pt-Au、Pt-Pd-Au、Pt/Si、Pt/SiO_2、Ir-Ti RuO_2、Au、Ag、Pd-Ag、Au-Pd/Au/GaAs。

半导体敏感材料：PdS、Pd-P、Pd-Ge、AuGe、AgInCe。

电阻敏感材料：Au-Si、Au-SiO_2、Ti-Pd、Pd-Al、AgBV。

紫外线光传感器用相关材料：Au.ZnS、Ag.ZnS。

红外线传感器用相关材料：Si：PtSi，Ge：Au。

放射线检出量用相关材料：Au-Si。

湿度传感器材料：金属盐类。

各类传感器电极引线材料：Pt、Au、Au-Pt、Pt-Pd、Au-Pt-Pd、Pt-Pd-Mo等贵金属合金。

气-湿敏复合传感器用相关材料：RuOs电极、Pt-Rh引线。

传感器用贵金属浆料：贵金属电阻涂层浆料、钌电极涂层浆料等。

2.4　薄膜传感材料

薄膜传感材料因灵敏度高、选择性好、响应时间快，可以用于H_2能源利用和煤矿井下的防爆、抗灾，以及城市燃气报警，并对制备高灵敏度传感器和传感元件集成化、微型化有重要意义。在环境监测方面，目前商品化的有薄膜氢传感器。

1）本章2.1.2节中所述及的MOSFET氢传感器、光学氢传感器和固体氢传感器均为薄膜氢传感器。这类传感器将在氢泄漏探测和防燃、防爆中逐步获得实用。采用PVD技术制备的Pt-MOSFET气体传感器可以探测浓度为100×10^{-6}～1%的CO，也投入防燃、防爆、防煤气中毒实际应用。

2）氢机械报警装置用薄膜材料　由双金属热敏线圈组成，其中一个线圈表面沉积Pd薄膜。当环境气氛中含氢时，涂敷有Pd的线圈吸附氢引起温度迅速升高，使线圈自由端闭合，启动报警。

3　环境分析及环境治理用贵金属电极材料

电化学分析在环境污染监测中有广泛的用途，而众多的电化学分析方法都要采用贵金属电极，如电位分析法、电解分析法、溶出伏安法采用Pt、Ag/AgX、Au等作电极，如固体电解质氧敏元件用电极（表12.11-21），以及其他固体电解质型敏感元件用电极（表12.11-22）。

表12.11-21　固体电解质氧敏元件用电极

工厂排水污浊度测量	空气，Pt（标准电极）	IrO_2-CaO	Pt，分析气体
各种炉内气氛调整控制NO_x，节约燃料	空气，Pt（标准电极）	IrO_2-CaO	Pt，炉内气体

续表12.11-21

工厂排水污浊度测量	空气，Pt（标准电极）	IrO_2-CaO	Pt，分析气体
汽车排气分析调节使NO_x、CO、CH恒定	空气，Pt（标准电极）	IrO_2-CaO	Pt，引擎排气
高速再生原子能反应堆循环系统泄漏监视	空气，Pt（标准电极）	ThO_2-Yb_2O_3	金属Na-O热交换剂

表12.11-22　其他固体电解质型敏感元件

硫磺敏感元件	M-MS_2（标准电极）	CaS（Ca^+）	Pt，H_2-H_2S（检测电极）
SO_2敏感元件	$O_2SO_2PtK_2SO_4$（K^+）（标准电极）	Pt，O_2-SO_2 β-Al_2O_3	（检测电极）Pt，O_2-H_2O
湿度敏感元件	恒定的水蒸汽压Pt，（标准电极）	$SrCeO_3$-Yb_2-O_3H^+导体	（检测电极）Pt，Ar-H_2
氢敏感元件	纯H_2，Pt（标准电极）	$SrCeO_3$-Yb_2-O_3质子导体	（检测电极）

4　与环境协调的工业生产用贵金属

贵金属催化剂广泛用于无机化工、有机合成、石油化工和石油重整、C1化学和精细化工等领域（请见第14章），其使用使反应温度和压力降低、选择性提高、无用副产物减少，并大大减少废气、废水、废渣排放，提高原材料利用率，降低能耗，使传统工艺变为清洁工艺流程，对环境保护有重大意义。以下为冶金、化工和食品工业采用贵金属的清洁生产新事例。

4.1　金的超临界液体提取（SFE）

传统的氰化提金过程污染环境，且溶解速度慢，采用超临界液体提取金是金的清洁生产和生态友好的生产过程。金属在超临界介质（sc-CO_2）中的溶解要求金属离子上的电荷被配位体或通过离子对的形式中和。采用Au（Ⅲ）强化的纤维素滤纸，选择适当的螯合剂，可在25.3 MPa（250 atm）下进行超临界液体提取金。由于金的临界参数适中（T_c＝31℃，P_c＝7.1 MPa（73 atm）），具有惰性，可以用纯CO_2做SFE提取介质。火试金FAAS分析残渣成分列于表12.11-23。

表12.11-23　超临界液体提取金残渣成分

n① SFE以后的分析样	残余金/10^{-6}	提取金/%
OXM16 a，（$n=7$）	4.5	70.4
OXM16 b，（$n=6$）	7.7	49.2
OXM16 c，（$n=5$）	5.7	62.4
OXM16 d，（控制）②	14.7	—

① n为添加新鲜T_3的萃取次数。

② 不进行超临界提取。

4.2　清洁的化工过程

1）近10年来，在有机化工中传统的、污染环境的生产方法已为较清洁的、有效的方法替代。Pd/非晶的亚微孔SiO_2（Kieselgel60或100）或胶态型SiO_2（MTS）是有机化工

的重要催化剂，用于有机合成过程液相反应非均相催化。催化剂性能稳定，可重复使用，无渗出，可用于 Heck 反应和 Suzuki 反应。

2）防止从化学和工业部门、实验室、农药生产、军事工业产生有害的有机废料和破坏这些有机废料是环境保护的一项重要的任务。目前主要采用容器储存、焚烧、电化学处理等方法治理。国外开发的 $CerO_x$™过程（Ce 催化的电化学氧化过程）可以在现场、无须加热的条件下处理多种有机废料，与焚烧方法相比，排放的 CO_2 减少 25%。Ce（Ⅳ）在电化学槽中用镀铂钛阳极生产。$CerO_x$™过程用电解质浓硝酸溶液，约 20%酸。处理前用碱溶液中和，以避免过量的放热。过程包括 4 个化学反应：

① 有害的有机废料通过 Ce（Ⅳ）氧化而破坏，如

$$29[Ce(NO_3)_6]^{2-} + C_6H_5Cl + 12H_2O \longrightarrow 29[Ce(NO_3)_6]^{3-} + 6CO_2 + 1/2Cl_2 + 29H^+$$

② 在镀铂阳极上 Ce（Ⅳ）氧化剂的电化学再生

$$2[Ce(NO_3)_6]^{3-} \longrightarrow 2[Ce(NO_3)_6]^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

③ 相应的阴极反应，硝酸还原为含氮酸

$$2H^+ + 2e^- + HNO_3 \longrightarrow H_2O + HNO_2$$

④ 从阴极还原产品回收硝酸

$$3HNO_2 \longrightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O$$

然后用 NO 氧化回收，并在水中收集

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow NO + 2HNO_3$$

3）Pd－磷化氢络合物黏附在聚合物树脂上，可在水溶液介质中催化有机合成反应。

4.3　麦其淋的清洁生产

麦其淋是高胆固醇奶油的替代物，全球年产量 10×10^6 t。麦其淋是多组元液态脂肪系统，其脂肪基于天然植物油（向日葵、豆油、葡萄籽油）的改性——植物油中不饱和酸甘油三酸脂的选择性催化氢化，产生氢化脂肪和反式异构体。目前采用细粒弥散的 Ni 催化剂，在 180～230℃连续或间歇搅拌。在这样的条件下，Ni 与脂肪反应，生成脂肪可溶的盐类，污染食物。若过滤不足，细粒催化剂可进入产品。同时由于热分解，会生成致癌物等有害物质。此外，在过滤分离催化剂和氢化脂肪时，有可能发生火灾，并需补充新催化剂，使麦其淋含 Ni。Ni 对肾脏和心脏有毒，易过敏，作为致癌物，与脱氧核糖核酸（DNA）反应，使 DNA 的磷酸盐组结合。在麦其淋的生产中曾经采用 5%Pd/C 催化剂和 Pd/Al_2O_3 催化剂，Pd 的消耗为 6.5 g/t，不经济。Institute of Chemical Physics of the Russian Academiy of Sciences（ICPC RAS）开发了新的 Pd 催化剂，含 0.005%Pd（质量分数），比活性高，Pd、C 不与油及其氢化物反应，不进入产品；反应温度 120～140℃，不形成油热分解二次反应产物，不污染产品；低温反应，生成低反式异构体含量的氢化产品；含 Pd 量低，1～2 g/t，减少原料油的污染可进一步降低 Pd 量；催化剂可再生数次，PGM 可从废料中回收，不需过滤。在生产过程中，Pd 含量对氢化速率的影响不大，示于表 12.11-24。Pd 的粒径明显影响氢化速率，保持油:Pd = 25 000:1，氢化速率随催化剂粒径减小而增大，见表 12.11-25。在不同粒径的 Pd/Al_2O_3 催化剂上（1.70～100 μm；2.160～200 μm），温度对葵花子油氢化速率的影响示于图 12.11-3。

表 12.11-24　Pd 含量对氢化速率的影响

催化剂中 Pd 的含量 /%	油：Pd	氢化速率 /mol·h⁻¹·g⁻¹	比活性 /mol·h⁻¹·g⁻¹
0.005	1 000 000:1	0.107	2 140
0.05	100 000:1	0.134	268
0.2	25 000:1	0.174	87
0.5	10 000:1	0.214	43

表 12.11-25　催化剂粒径对氢化速率的影响

催化剂粒径 d/μm	氢化速率/mol·h⁻¹·g⁻¹
54～70	0.251
70～100	0.174
100～160	0.125
160～200	0.080
200～300	0.052

注：采用 Pd/Al_2O_3 催化剂，油：Pd = 25 000：1，反应温度 102℃。

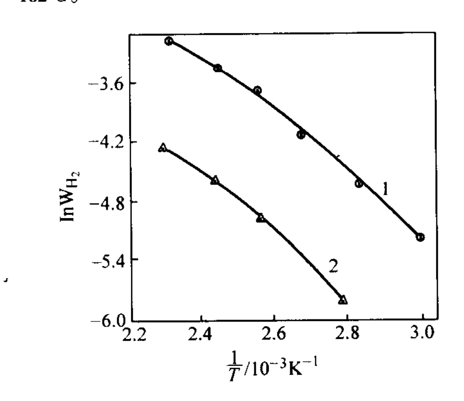


图 12.11-3　不同粒度催化剂温度对氢化速率的影响

1—催化剂粒度 70～100 μm；2—催化剂粒度 160～200 μm

编写：张永俐（昆明贵金属研究所）

第12章　贵金属能源材料

"能源"是指能产生能量的自然资源，主要包括来自远古时期动植物风化生成的所谓"化石燃料"，如煤炭、石油、天然气等燃料；由某些元素的原子核发生裂变反应或者聚变反应释放的能量，即所称的"原子能"或"核能"；以及太阳能、水能、风能、海洋能、地热能、生物质能等。在上述能源中，化石燃料和核能称之为"不可再生能源"，太阳能等可以不断得到补充的能源被称为"可再生能源"。

当前世界能源消费中80%来自化石燃料的燃烧，主要是煤和石油的燃烧，在今后数十年内，煤和石油仍将是重要的基础能源。除普遍使用的"化石燃料"外，从资源和环境的角度出发，一些新能源正在获得日益广泛的应用。太阳能是巨大的能源，地球表面每年从太阳辐射接收的能量为6×10^{17} kW，大约是地球上已知的煤、石油、天然气、含铀物质储能的10倍，相当于人类每年消耗能源的15 000倍，加之，其使用对环境无污染，因而太阳能被认为是引导21世纪潮流的洁净能源；氢燃烧发热量高（120.2 MJ/kg），燃烧产物中除少量NO_x外几乎无污染环境的废物排放，是方便洁净的二次能源；以热中子反应堆、快中子增殖堆和热核聚变堆为代表的核能不污染环境，不受运输能力条件的限制，特别是核聚变堆以自然界大量存在的氘（D_2）、氚（T）、氦（He）、锂（Li）等轻元素为"燃料"，可以提供"难以穷尽"的能量，成为第四大能源得到迅速发展；燃料电池是电化学反应器，是连续地把燃料（主要是氢或富氢气体混合物或肼）和氧化剂在适当的电解质内发生反应产生的化学能转变为电能的装置，由于转换效率高（理论上可达100%），几乎无污染物排放，噪声低，适用范围宽，作为洁净能源受到极大重视，将成为改变人类生活的十大技术之一。上述能源的利用离不开贵金属材料。

1　化石燃料加工用贵金属催化剂

1.1　石油精炼

石油经"催化重整"、"超重整"或"功率重整"，将原石油的辛烷值从30~50提高到93以上，生产出高辛烷值汽油，采用Pt（Pt-X）/Al_2O_3（X=Ge、Sn、Pb、Re、Ir等）催化剂。我国开发的Pt-Re/Al_2O_3重整催化剂（牌号CB-6、CB-7、CB-8、CB-10等）含Pt量低（CB-8 0.15%Pt，0.3%Re），催化性能优良。国外采用Pt-Re/Al_2O_3、Pt-Ir/ Al_2O_3等催化剂，牌号为R-16、R-18、R-50、E-501、E-601等。

1.2　化石燃料脱硫

含硫高的煤是燃煤电站的主要燃料，目前采用"洁净煤技术"和烟气脱硫技术脱除硫。对石油燃料，采用贵金属催化剂进行催化加氢脱硫。对石油降解过程中产出的副产品之一——H_2S，采用Pt/C催化剂进行脱硫制氢。

2　太阳能用贵金属材料

太阳能通过光电转换和光热转换得到利用。

2.1　光电转换太阳电池用贵金属材料

2.1.1　半导体太阳电池用贵金属材料

1）硅太阳电池用贵金属　单晶硅（X-Si）和多晶硅（P-Si）是商品化的半导体电池材料，近期开发的X-Si多层复合太阳电池（转换效率$\eta=40\%$）具有广阔应用前景。非晶硅（α-Si∶H）是优良的光导材料，对可见光的吸收系数高于X-Si和P-Si，而且，制造光电池只需用厚度为0.5~1.0 μm的薄膜，与采用X-Si和P-Si（厚度为200 μm）相比可以节约Si原料消耗，是具有应用前景的太阳电池材料。日本、美国等已将α-Si∶H光伏组件用于计算器和路灯系统，α-Si∶H光伏电池组件阵列集成于建筑物内可能成为21世纪洁净能源，通过掺杂和采用多结结构或多层结构组件可望进一步提高光吸收系数、光电转换效率和稳定性。

贵金属Ag在所有金属中具有最高电导率（104%IACS），Ag和含Ag的厚膜浆料以及有色金属Al浆是半导体太阳电池重要的配套材料：Ag浆用作电极材料和导体材料，Al浆用作表面金属化材料，Ag-Al浆允许电极引线直接和电池焊接并提供良好的欧姆接触。上述浆料以丝网印刷-烧成这一传统的厚膜技术印制在电池表面，印烧了Ag浆、Al浆的单晶硅制成具有光伏特性的太阳电池。目前，光伏发电每产生1 kW电能需要Ag、Al、Ag-Al浆达0.75 kg。薄膜技术和电镀技术也可用于制作太阳电池电极，如采用蒸发沉积方法制备的Ag、Ag/Pd/Ti、Ag/Al、Ag/TiAg/TiN、Cu/Pd/Ti、Ni/Pd/Ti薄膜可以作为太阳电池的前电极，Ag/Pd/Ti、Ag/Ti/Al、Ag/TiAg、Au薄膜作为后电极，而Pt、Au、或IrO_2薄膜作为整体覆盖的透明电极。

2）化合物半导体微晶薄膜太阳电池用贵金属　主要有Ⅱ-Ⅵ族化合物薄膜，如CdS、CdTe、CdSe、Cu_2Se、Cu_2S、$CuInSe_2$、CdS/$CuInSe_2$、CdS/Cu_2S等，和Ⅲ-Ⅴ族化合物薄膜，如GaAs、AlGaAs/GaAs、GaAs/GaSb等。用液相处延、物理气相沉积等技术制备。目前获得实用的有用液相处延法制备的GaAs/AlGaAs异质结太阳电池（$\eta=>21\%$）、InP太阳电池（$\eta=18.8\%$）、GaAs/GaSb级联多结太阳电池（$\eta=37\%$ AM1.5）、CdS/$CuInSe_2$和MgF_2/ZnO/CdS/$CuInSe_2$（$\eta=14.8\%$）等。工作的重点是研制$\eta>20\%$的高效化合物太阳电池，以及用新技术，如有机化合物气相沉积技术制作$\eta>20\%$的薄膜太阳电池材料，如GaAs/Ge等。

Au的高导电性和抗腐蚀性以及容易与其他元件键合，使其在太阳电池中可以用作电极、导体和接触材料。如在Cu_2S/CdS p-n结太阳电池中采用镀金的铜网作为触点，在Au肖特基势垒太阳能电池中采用了Au薄膜、Au触头和热压键合Au丝。对GaAs太阳电池，由于Au不污染半导体，是广泛使用的电接触材料，如对GaAlAs/GaAs p-n结太阳电池Au-Ge、Au-Ge-In和Au-Ti合金膜用作电接触材料。

2.1.2　光电化学电池用贵金属材料

光电化学（伏打）电池由光阳极、光阴极和电解质溶液组成。光阳极材料有CdTe、CdSe、CdS等n型Ⅱ-Ⅵ族化合物单晶和CdSe、CdS、$CdSe_{0.65}Te_{0.35}$等多晶化合物，n型Ⅲ-Ⅴ族GaAs单晶和多晶化合物，$MoSe_2$、$MoTe_2$等过渡元素的n型硫族化合物，以及TiO_2、$SrTiO_3$、WO_3、Fe_2O_3等金属氧化物。光阳极需经过"修饰"，提高其光电转换效率才具有实用价值。对光电化学电池材料研究的重点是研制光电转换效率高的电极材料，特别是光电极"修饰"材料。贵金属络合物，如Ru基络合物光敏剂是性能优良的光电化学电池电极"修饰"材料。第一种获得实用的Ru基光敏剂是RuL_3（L=2.2′-bipyridyl-4.4′-dicarboxylate）。近年来研制的CiS-di（thiocyanato）bis（2.2-bipyridyl-4.4′-dicarboxylate）Ru（Ⅱ），（Ⅰ）

是性能最好的电荷输运光敏剂。新近开发的纳米晶半导体薄膜电子光电系统由用 Sol-Gel 技术制备的纳米晶 TiO_2（粒径为 10 ~ 30 nm）半导体多孔膜表面沉积单分子层 CiS-di（thiocyanato）bis（2.2-bipyridyl-4.4′-dicarboxylate）Ru（Ⅱ）光敏剂构成。一些 Ru 系络合物的紫外光谱数据列于表 12.12-1。由于贵金属 Ru、Os 络合物光敏化的特点，使光吸附和载流子输运功能分开，避免了传统 p-n 结光电池对高纯度 Si 和昂贵的固体器件的要求。该分子光电系统总效率为 10%，Ru 络合物经受 5×10^7 次氧化还原循环仍保持其光敏特性，相当于在阳光下工作十年以上。用 Ru、Os 络合物作为光敏剂的分子光电系统不仅性能优良，稳定性好，成本低廉，而且可以代替 CdTe、$CuInSe_2$ 等有毒的光电池材料用于太阳电池，避免了太阳能利用中对环境造成的再次污染。

表 12.12-1　一些 Ru 系络合物的紫外光谱数据

络合物	λmax/nm($\varepsilon/10^4 \cdot [m^{-1} \cdot cm^{-1})^a$　分配
Trans-Ru（py)$_4$(CN)$_2$	204(2.780 0)$\pi \to \pi^*$ 374（2.250 0）$d\pi \to \pi^*$(py) 248(1.550 0)$\pi \to \pi^*$
Cis-Ru（bpy)$_2$(NO$_2$)$_2$	204(1.216 7)$\pi \to \pi^*$ 334(0.248 9) $d\pi \to \pi^*$(bpy) 241(0.566 9)$\pi \to \pi^*$ 434(0.188 6) $d\pi \to \pi^*$(bpy)[b] 290(1.236 6)$\pi \to \pi^*$ 467(0.213 3) $d\pi \to \pi^*$(bpy)
NO$_2$Ru（bpy)$_2$-NCRu（py)$_4$-CNClO$_4$	207(1.681 1)$\pi \to \pi^*$ 362(0.758 1) $d\pi \to \pi^*$(py) 244(1.020 5)$\pi \to \pi^*$ 477(0.199 4) $d\pi \to \pi^*$(bpy) 291(1.436 6)$\pi \to \pi^*$
NO$_2$Ru（bpy)$_2$-NCRu（py)$_4$-CNRu(bpy)$_2$NO$_2$(ClO$_4$)$_2$	244(1.298 4)$\pi \to \pi^*$ 359(0.733 2)d $d\pi \to \pi^*$(py) 289(2.095 6)$\pi \to \pi^*$ 460(0.384 8)d $d\pi \to \pi^*$(bpy)

注：a—ca，10^{-5}m；b—shoulder。

光阴极材料有 p 型 GaP、WSe_2，和以 Rh_2O_3 为基、具有钙钛矿结构的化合物。目前，效率最高的光电化学电池是以 n-GaAs 为光阳极，经 Os^{3+} “修饰”，以 1.0 moL/L KOH 和 1.0 moL/L Se^{2-} 0.01 moL/L Se_2^{2-} 为电解液的电池，其 η = 15%。

2.2　光热转换太阳电池用贵金属材料

太阳热能发电目前是太阳能利用的主要方式，采用平板型或聚焦型两种太阳能集热器将太阳辐射能转换为热能。早在 80 年代初期美国就建立了年发电量为 7 000 MW·h 的 Solar One 太阳热发电系统；日本的“阳光计划”也旨在开发太阳热发电系统。太阳光的收集是太阳热能利用的重要环节。采用光选择性吸收和反射聚光方法，能增大太阳光入射强度和辐射通量密度、均已用于太阳热能发电系统。

贵金属因其特有的光学性能和化学稳定性，是太阳热能发电装置中重要的太阳光收集材料。如，光选择性吸收涂层要求耐高温、耐环境腐蚀，且使用寿命长，在 300℃以下许多金属材料尚可满足使用要求。然而，为提高效率，要求涂层材料必须在空气中 400℃以上温度条件下保持稳定。用溅射方法在 Al_2O_3 基底上沉积的 Pt 涂层在空气中 600℃条件下对太阳光的吸收率 $\alpha = 0.95$，发射率 $\varepsilon \approx 0.1$，经 400℃·h 试验其性能保持稳定，其他材料难以与之相比。AlO_x/Pt-Al_2O_3/Pt 复合涂层的 $\alpha = 0.97$，$\varepsilon = 0.06 \sim 0.08$，在空气中 2 000 h 加热后光学性能没有变化。Al_2O_3/ Pt-Al_2O_3/Mo/Nicral 选择性吸收涂层的光学性能可保持到 600℃。用反射聚光方法收集阳光，镀 Ag 膜、Al 膜和 Cu 膜是优良的反射聚光涂层。如在钠钙玻璃表面用高真空蒸镀法沉积厚度为 400 nm 的 Al 膜，再热蒸镀厚度为 100 ~ 200 nm（1 000 ~ 2 000Å）的 SiO 和 Si_2O_3 膜构成的正面反射镜的半球总反射率为 $0.82 \pm 0.06 \sim 0.86 \pm 0.06$，大大提高了太阳能聚光器效率。美国 LuZ 公司开发的太阳能热电站采用抛物柱镜面聚焦技术，其反射镜用低铁玻璃制作，背面镀一层 Ag，一层 Cu，再涂以保护漆涂层；集热器用 ϕ70 mm 不锈钢管（长度为4 m）制作，外表用磁控制溅射方法沉积一层光谱选择性吸收涂层，$\alpha = 0.96$，反射率为 0.19（350℃）。常用的平板型集热器采用 TiO_2/Ag/TiO_2、SnO_2/Ag/SnO_2、ZnS/Ag/ZnS 等涂层作选择性透射涂层材料。

3　氢能源用贵金属材料

氢是能源载体，作为燃料燃烧发热量高，燃烧产物中除少量 NO_x 外几乎无污染环境废物排放，是典型的洁净能源。氢作为二次能源其应用开发受到极大重视。如日本的“清洁能源计划”，旨在开发供 50 万千瓦级电厂用燃氢涡轮机，还提出了制造功率为 100 ~ 1 000 kW 的燃氢柴油机方案；美国和德国正研究开发燃氢汽车；日本和欧洲计划于 2013 年使“氢能源等洁净能源供给系统”实用化。

氢在自然界无天然产出，除采用蒸汽转化法、不完全燃烧法、水煤气法、煤和天然气裂解等方法从化石燃料或化工尾气中制氢外，还可用电解水、光分解水，或碳氢化合物（ΣHC）热分解，以及生物等技术制备。贵金属，特别是 Pt 族金属在氢能源技术中具有重要的作用。

3.1　制 H_2 用贵金属材料

3.1.1　水电解制 H_2 用贵金属

水电解制 H_2 是 H_2 作为未来能源使用的主要方法。在水电解装置中，贵金属 Pt 和 Pd 是有效的催化阴极材料，Ir、Ru、IrO_2 和 RuO_2 是性能优良的阳极材料。水电解制 H_2 生产成本较高，为降低成本，使其具有实用价值，一方面以太阳能发电和水电为前提，另一方面要降低阴极 Pt 和 Pd 的用量。

新近开发的膜电极—固体聚合物电解质（SPE）水电解装置由 Pt-Ir 复合催化阳极、Nafion 膜和 Pt 催化阴极组成。用化学镀技术在 Ti 网、Ti 钎维或烧结 Ti 纤维基底表面沉积 Pt-Ir 膜或 IrO_2 膜作为阳极催化材料，通过改变工艺条件使载 Ir 量从 0.5 mg/cm^2 到 2.0 mg/cm^2 可控，并使 Ir 的损失减到最小。采用上述装置电解水制 H_2，降低了电池超电势，电流效率达 97%。

3.1.2　化学法制 H_2 用贵金属

基于 ΣHC 的催化热分解制 H_2。在“蒸汽-Fe”制 H_2 过程中，以用贵金属 Pt、Pd、Ru 处理的海绵 Fe 做催化剂，并以金属氧化物掺杂改善催化活性和防止海绵 Fe 发生烧结。

3.1.3　半导体光催化或光络合催化分解水制 H_2 用贵金属

以掺 Pt 活化的 InP 作还原催化剂，TiO_2 作氧化催化剂，在阳光驱动下分解水制 H_2。

对含 H_2 的非水溶液，将催化剂和半导体结合也可利用太阳能使其分解制 H_2。如将以 Pt 催化的 CdS 用于从 H_2S 溶液中光分解制 H_2，当用 1 kW Xe 灯作光源时，平均产 H_2 率为 20 mL/h。

光电化学方法分解水是制 H_2 的一种新方法。如用电子束蒸发、磁控溅射、光辅助电化学沉积等方法在 p-Si 表面沉积厚度为 0.1 ~ 0.2 nm 的 Pt 层作为光阴极，可以分解水制 H_2，Pt 层既可作为 p-Si 的保护性涂层，又对 H^+ 还原有良好的催化活性，其表面形貌明显影响 H_2 的生产率和电极的长期稳定性。以胶体 Pt 活化的 W 的聚氧化金属取代物作为光催化剂，从异丙基醇水溶液中生产出 H_2，生产率为15 mL/h。

光诱导制 H_2 是近 20 年来研究的热门课题，无论从水分

解或是从含 H_2 非水溶液中制 H_2，其原理均为光驱动电子输运，使用光敏剂来影响光能-电荷间的转变。Ru 的聚吡啶配合物，如 Ru（bpy）$_3$CL$_2$ 具有优良的光敏性能，曾将聚酰亚胺粘接的具有三层结构的 2.2′－双吡啶 Ru（Ⅱ）作为光敏剂，用于光诱导分解水制 H_2；含 Rh 配合物，如 Rh（I）Cl $(dpm)_3^{3-}$ 和 Rh $(bpy)_3^{3+}$ 可作为制 H_2 反应的辅助均相催化剂；用添加 Pt 和 RuO_2 的 SnO_2，以 Ru $(bpy)_3^{2+}$ 光敏化，当光敏剂浓度为 3.75×10^{-5} moL/L 时得到最大产 H_2 率；用 Pt 改良的 CdS 作半导体光催化剂可以从 H_2S 中制 H_2，其工艺可用于石油精炼。

光诱导膜技术制 H_2 是新开发的制 H_2 技术。如将从 $TiCl_3$/甲醇和 H_2PtCl_6/甲醇系统中制备的 TiO_2 和 Pt 微粒与 Nafion 膜结合构成的 SPE 用于光辅助分解水制 H_2，当载 Pt 量为 0.05 mg/cm^2 时产 H_2 率为 20 μL/10 h；将 Pt 弥散在 Nafion 膜表面，用叶绿素浸渍，也可用于光诱导分解水制 H_2。

3.2　氢气净化用贵金属材料

无论用水电解、水光分解，还是用 ΣHC 热分解制备的氢作为清洁燃料和多用途气体介质均需经净化处理，除去杂质并与同位素氘（D_2）和氚（T）分离才能使用，氢气的净化是氢能源利用的一个重要环节。氢气净化可以采用热扩散法、催化法和低温吸附等方法。其中，热扩散法设备简单、回收率高、净化的氢气纯度高（理论上可达99.999 999 9%），是氢气净化的主要方法。贵金属 Pd 在氢气净化中占有重要的地位。

3.2.1　热扩散法氢气净化用贵金属材料

1）Pd-Ag 合金透氢膜材料　Pd 及一些 Pd 合金具有吸氢能力，可以吸收为自身体积 2 800 倍的氢；Pd 能选择性地吸附和渗透氢，并在 300℃以上真空条件下全部放出所吸附的氢。Pd 及其合金对氢所具有的选择性吸附和解吸特性使其成为制备用热扩散法净化氢气的透氢膜的关键材料。Pd 及其合金的性能由 H_2 在 Pd 中的溶解度和 H_2 的扩散系数 D_H 来衡量。当 Pd 吸附 H_2 后，H_2 溶解于 Pd 中形成 Pd-H 固溶体。在 295℃以下温度 Pd-H 固溶体分解为富 Pd 的 α 相和富 H_2 的 β 相；当温度高于 300℃或 H_2 气压力大于 2.03 MPa 时，α 相和 β 相完全混溶形成均匀的固溶体。纯 Pd 在吸附 H_2 的过程中，点阵常数随 H_2 含量增加而从 0.389 1 nm（3.891 Å）（纯 Pd）增大到 0.406 nm（4.06 Å）（75%H_2，摩尔分数），出现体积膨胀（α 相和 β 相的点阵常数差值约 3%，α 相转变为 β 相时其体积会增大约 10%）；在 H_2 解吸过程中，β 相转变为 α 相，发生体积收缩。纯 Pd 在 H_2 的吸附和解吸循环中产生的 α↔β 相变导致反复的体积膨胀和收缩，使材料变形而损坏。在 Pd 中加入 20%以上 Ag 可以抑制 α↔β 相变的发生，增加 H_2 的渗透率，当 Ag 含量为 23%时渗 H_2 率最高，因而开发了 Pd-23Ag 透 H_2 材料。Pd-23Ag 合金具有对 H_2 选择性吸附和渗透性能，可以除去 H_2 中所含的 O_2、N_2、CO、CO_2、Ar、He 等杂质；同时 H_2 及其同位素氘和氚在 Pd 中溶解度不同（在 25℃下其平衡分离因子 $H_2/D_2\approx2.4$，$H_2/T\approx2.8$），可以使 H_2 与其同位素分离。采用 Pd-23Ag 膜净化的 H_2，理论纯度可达 99.999 999 9%（实际为 99.999 99%，回收率 95%），净化后的 H_2 主要用于半导体工业。

2）多元 Pd-Ag 合金透氢膜材料　Pd-23Ag 合金强度低，长期工作后晶粒明显粗化导致强度进一步降低，其性能需提高；另一方面，为增大合金膜的透氢速率需减小膜层厚度，但膜层应保持良好的力学性能，因而开发了 Pd-Ag 多元合金膜材料。俄罗斯研制了 B-系列合金，如 B1（Pd-Ag-Au-Pt-Ru-Al）、B2（Pd-Ag-In-Y）、B4（Pd-Ag-Y-Yb）、B6（Pd-Au-Fe）等，有高的透 H_2 能力；国内研制的 Pd-23Ag-3Au-0.3Ni 合金透 H_2 性好，强度高，抗污染能力强，已广泛用于热扩散型氢气净化装置。

3）Pd-稀土（RE）合金透氢膜材料　稀土元素如 Y 等能够抑制 Pd 在 H_2 吸附和解吸过程中发生的 α↔β 相变，可以作为氢气净化材料。开发的 Pd-RE 合金氢气净化材料主要有 Pd-10Y、Pd-7.7Ce、Pd-Y（Gd）、Pd-Y-In（Sn、Pb）、Pd-Y（Gd）-Ag，以及 Pd-10.9Sm 等。上述 Pd-RE 合金的透氢性能优于 Pd-Ag 合金且强度高，但加工较困难，尚待进一步改进。

4）Pd 合金薄膜和复合膜氢气净化材料　由于纯 Pd 在吸、放氢的过程中伴随体积变化，产生机械应力，导致“氢脆”而“粉化”，而薄膜材料不易“粉化”；加之，Pd 合金净化 H_2 的过程包括表面吸附、渗透和表面解吸几个步骤，与材料表面的活性有关，采用 Pd 及其合金薄膜不仅可以获得优良的透 H_2 性能而且降低了贵金属消耗，具有巨大的技术经济意义和实用价值。近年来对 Pd 合金薄膜氢气净化材料的研究十分活跃，如在孔隙度为 50%（孔径为 0.3 μm）的 MgO-Y_2O_3 基底表面用磁控溅射沉积方法制备的 Pd 薄膜具有良好而稳定的透氢性能；国内在多孔的陶瓷管状载体上沉积厚度为 7 μm 的 Pd-Ag 层开发的复合 Pd 薄膜，净化的 H_2 纯度为 99.999 5%（从 99.2%H_2 中），氢气净化装置生产能力达 10 m^3/h，氢的纯度分别为 99.995%（从纯度为 99.2% 的 H_2）和 99.8%（从纯度为 70%和 H_2）。

在 350℃，氢气压力 2.06 MPa 条件下，各种 Pd 合金的透氢性能和常用的 Pd 合金透氢材料分别列于表 12.12-2 和表 12.12-3，国外开发的复合透氢膜材料的性能列于表 12.12-4，氢气的压力和温度对转变的影响示于图 12.12-1。

表 12.12-2　氢在钯合金中的渗透率

材料	渗透率/cm^3·cm^{-2}·s^{-1}
Pd	1.43
Pd20Ag	2.46
Pd23Ag	2.48
Pd30Ag	1.46
Pd52Ag	0.13
Pd5Au	1.52
Pd20Au	1.37
Pd40Au	0.60
Pd55Au	0.13
Pd10Cu	0.69
Pd20Cu	0.12
Pd40Cu	1.52
Pd45Cu	0.25
Pd55Cu	0.01
Pd0.5B	1.35
Pd10Ni	0.27
Pd5Ru	0.47
PdAg0.5Pt	—
PdAu30.2Ru	—
Pd13Ag2Ni	—
Pd20Ag10Rh	—
Pd24Ag3Au	—
Pd7.7Ce	2.24
Pd12.7Ce	1.27
Pd6.6Y	4.99
Pd10Y	5.38

4

表 12.12-3　Pd 合金透氢膜材料

合　金	原子比 (H/Me)	硬度 HV 使用前	硬度 HV 使用后	抗拉强度 (500℃) /MPa	透氢速率①(500℃) $/cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$	$\frac{Q-QPd}{QPd}$③
Pd	0.75	48	120	70	2.3	—
Pd10Ag	0.70	55	95	91	3.4	48
Pd20Ag	0.58	98	100	84	3.8	65
Pd30Ag	0.41	57	56	77	4.1	78
Pd40Ag	0.37	55	57	70	4.0	74
Pd5Au	0.63	57	88	72	4.6	100
Pd10Au	0.60	50	60	76	5.0	117
Pd15Au	0.58	65	55	84	4.8	109
Pd20Au	0.46	66	53	91	4.6	100
Pd25Au	0.40	65	50	105	4.6	100
Pd30Au	0.37	64	55	110	4.3	87
Pd30Ag5Pt	0.34	110	70	200	4.6	100
Pd28Ag5Au2Ru	0.33	90	88	150	4.8	109
Pd25Au5Pt	0.34	100	62	155	4.6	100
Pd25Au5Rh	0.35	120	90	190	4.5	96
Pd30Ag2Rh	0.34	110	95	220	4.6	100
Pd30Ag2Ru	0.32	150	120	235	5.0	117
Pd30Ag3Ir	0.40	140	125	177	4.5	96
Pd20Au10Cu5Pt	0.40	120	95	128	4.5	96
Pd20Au10Cu1Pt2Rh1.8Ru0.2Ir	0.32	135	120	195	5.5	140
Pd10Pt	0.40	52	110	82	2.8	22
Pd20Pt	0.07	56	128	87	1.3	-44
Pd5Rh	0.71	52	114	85	3.1	35
Pd10Rh	0.24	76	107	96	2.0	-13
Pd25Ag5Au	0.33	—		—	30②	—
Pd3Au0.3Fe	0.35	—	108	—	36②	—
Pd3Au1.0Fe	0.34	—		—	32②	—

① $p_1 = 0.3$ MPa，$p_2 = 0$，$t = 0.15$ mm（膜厚）。
② $p_1 = 0.81$ MPa，$p_2 = 0$，$t = 0.05$ mm（膜厚）。
③ (QPd = 2.3%)。

表 12.12-4　透氢用复合 Pd 合金膜

基体材料	合金	厚度/μm	氢流量$/m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	压力差/MPa
Polyarilyde	Pd6Ru	0.4	13.8	1.0
不锈钢	Pd6Ru	10	120	2.0
不锈钢	Pd6In0.5Ru	1.5	4	0.1
$MgO-Y_2O_3$	Pd6Ru	10	108	1.0

3.2.2　催化法氢气净化用贵金属材料

用贵金属 Pt 和 Pd 催化剂，使 H_2 中存在的 O_2、CO、和 ΣHC 杂质转变为水和 CO_2，再用吸附方法除去，使 H_2 得到净化。“催化法”不能除去 H_2O、CO_2 和 ΣHC 以外的杂质，可以作为 H_2 的初净化方法，净化的 H_2 的纯度可达 99.999%，产额为 99%。

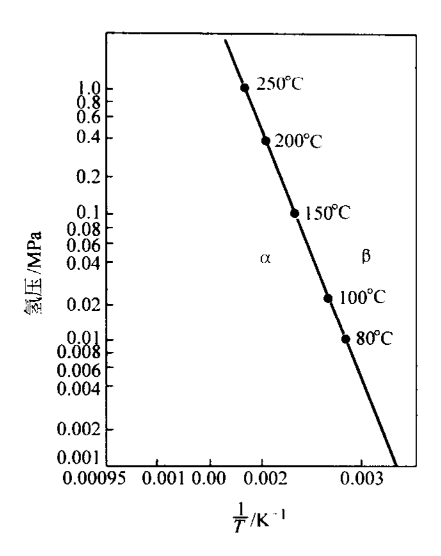


图 12.12-1　氢气的压力和温度对转变的影响

3.3　金属氢化物电池用贵金属材料

Ni-Cd 电池是获得广泛应用的电池，由于 Cd 的毒性，已为含金属氢化物（MH_x）的电池（如 Ni-MH 电池）逐步代替。Ni-MH 电池与 Ni-Cd 电池有相似的电压，采用同样的阴极材料（$Ni(OH)_2$），但能量密度高，对环境污染小，已成为 Ni-Cd 电池的代用品。Ni-MH 电池基本的电极反应如式（12.12-1）、式（12.12-2）、式（12.12-3）所示。

$$1/nM + H_2O + e^- \longrightarrow 1/nMH_2 + OH^- + 0.83V \quad (12.12\text{-}1)$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiOOH + H_2O + e^- + 0.52V \quad (12.12\text{-}2)$$

将两式相加：

$$Ni(OH)_2 + 1/nM \longrightarrow NiOOH + 1/nMH_2 + 1.35V \quad (12.12\text{-}3)$$

储氢合金与 Ni-MH 电池等氢能源开发密切相关，对于电池应用，金属氢化物阳极的储氢性能至关重要。典型的金属氢化物应有高储氢容量、易活化、可在室温条件下工作、有合适的反应热、恒温吸放氢的压力平台宽、吸放氢速度快、抗 CO、O_2 和水蒸气中毒能力强、主要的吸附与解吸反应必须在室温和氢压 <0.1 MPa 下可逆。Pd 具有良好的储氢性能，首先被用于金属氢化物电池，但由于价格太高，未能得到实用。目前已开发的储氢合金有稀土系、Ti 系、Mg 系和 Zr 系 4 大系列，但实际用于 Ni-MH 电池的主要有稀土系和 Ti 系两大类。还开发了储氢用液态有机氢化物（由水电解生产的 H_2 以甲基环已烷的形式存储，使用时经脱氢反应生成甲苯并放出氢，甲苯产额 99%，副产品 0.5%），使用 Pd-Ag 合金透氢膜材料。20 世纪末期，Ni-MH 电池首次得到商业应用，但是，在快速充放电时具有局限性，使用寿命约 500 循环（Ni-Cd 电池为 1 000 循环）。此后，电池使用寿命和充放电能力的提高一直是研究的重点。采用 PGM 对 Ni-MH 电池金属氢化物表面进行改性可以明显提高其性能，在金属氢化物合金表面不连续地沉积 PGM 可以使电池充放电能力得到提高。PGM 使氢快速通过合金表面，仍然保持产氢活性。

用含与氢亲合力强的 4A 族过渡金属的贵金属非晶合金 Pd-Si、Pd-Zr-Ti-Cu 制作储氢材料，在吸附氢以后不形成金属氢化物，并在吸、放氢循环中不脆裂“粉化”。

4　化学电池电极用贵金属材料

化学电池是将化学能转变为电能的装置，它由电极、电解质、隔膜和外壳组成，电极是其核心，是决定化学电源基本特性的重要组成部分。按工作性质和储存方式，电池可分为以下 4 类，在每类电池中，除由其他材料为电极构成的电

池外，还包含由 Ag 和 Ag 化合物作为电极的电池。

1）一次电池（又称原电池，若电解质不流动，又称为干电池），其中包括的银电池有：

氧化银-锌电池$(-)Zn|KOH|Ag_2O(+)$

氯化银-锂电池$(-)Li|LiAlCl_4-PC|AgCl(+)$

铬酸银-锂电池$(-)Li|LiClO_4-PC|Ag_2CrO_4(+)$

固体电解质电池(银-碘电池)$(-)Ag(s)|RbAg_4I_5(s)|RbI_3(s),C(+)$

由于电池反应不可逆或可逆反应难进行，一次电池放电后不能充电使用。

2）二次电池（是充放电能可反复多次循环使用的一类电池），其中包括的银电池有：

氧化银-碱电池$(-)Zn|KOH|Ag_2O(+)$

$(-)Cd|KOH|Ag_2O(+)$

银-氢电池　$(-)Ag|KOH|H_2(+)$

3）储备电池（又称"激活电池"），这类电池的正负极活性物质在储备期不直接接触，使用时注入电解液或用其他方法激活电池。其中含银电池有：

氧化银-锌电池$(-)Zn|KOH|Ag_2O(+)$

氯化银-镁电池$(-)Mg|MgCl_2|AgCl(+)$

4）燃料电池（是一种将活性物质连续注入并使其连续放电的电池），主要以弥散的 Pt 作催化电极，在某些固态电解质型的电池中，也以含 Ag 的陶瓷和载 Ag 的 Ag/C 作催化电极（见本章第5节）。

4.1　银锌电池和银镉电池

银-锌电池以氧化银作为正电极。银-锌电池放电电压十分平稳，平均电动势 1.721 V（开路电压 1.82～1.86 V），其理论与实际比电能仅低于锂电池而远高于其他各类电池，可以高电流密度放电。银-锌电池内阻小，比能量高，可提供极高功率和实现高倍率放电，如对激活的银-锌电池可采用 20C（C是在 1 h 内完全放电时放电电流强度相当于额定容量的倍数）高倍率放电，对使用前数秒内就能激活的干式储备电池，放电倍率可达 50C。其缺点是低倍率银-锌电池使用寿命短，约 100～300 循环（约 1～2 年），是蓄电池中寿命最短的一种电池，主要原因是锌负极容量损失和隔膜破损造成短路；另一缺点是价格高。银-锌电池可以用作一次电池、二次电池和储备电池。它的优异的电化学性能使其在国防工业中有着特殊的用途，如在飞机、导弹、潜艇、空间飞行器和地面电子仪表中，银-锌电池可用作工作电源、应急电源和备用电源。扣式电池用银量少，也常用于照相机、电子表、助听器等民用装备中。

银-镉电池的结构和制作与银-锌电池基本相似，其充放电特征与银-锌电池也完全相似，具有非常平稳的低电压放电特征，银-镉电池的能量密度和使用寿命介于银-锌与镍-镉电池之间，见表 12.12-5。它主要用于能量密度和使用寿命要求介于其间的用场。银-镉电池的另一特点是无磁性，这对某些在磁场中的应用是必要的。

表 12.12-5　几种电池的比能量

电池体系	电动势 E_f^0/V	理论比能量 W_0/W·h·kg^{-1}	实际比能量 W/W·h·kg^{-1}	W_0/W
镍-镉	1.326	214.3	15～40	5.4～14.3
镍-锌	1.765	354.6	—	—
锂-氧化锰	3.50	1 005	400	2.51
锂-二氧化硫	2.95	1 114	330	3.38
银-镉	1.282	270.2	40～100	2.7～6.8
银-锌	1.721	487.5	60～160	3.1～8.2

4.2　铅酸蓄电池用贵金属

铅酸蓄电池是目前应用最广泛的动力电池，分为注水式铅酸电池和阀控式铅酸电池两类，其正负极材料分别是二氧化铅和铅，硫酸为电解液，电池反应如式（12.12-4）、式（12.12-5）和式（12.12-6）所示。

正极　$PbSO_4+2H_2O \longrightarrow PbO_2+3H^++HSO_4^-+2e$　(12.12-4)

负极　$H^++PbSO_4+2e \longrightarrow Pb+HSO_4^-$　(12.12-5)

总反应　$2PbSO_4+2H_2O \longrightarrow Pb+PbO_2+H^++2HSO_4^-$　(12.12-6)

Ag 等元素添加到阀控式铅酸电池的正极合金中可提高合金的耐蚀性和力学性能，减小正极板厚度，提高电池的比能量。

4.3　固体电解质电池用贵金属

固体电解质是指在固态有显著离子导电性的物质，根据传导离子的类型，它可分为 Ag^+ 导体、Cu^+ 导体、H^+ 导体、O^{2-} 导体和 F^- 导体等。具有实用价值的固体电解质的电导率应在 10^{-3} S/m 以上，同时其离子导电应占 99%以上。以 AgI 为基础的一些复合银盐具有良好的导电性，构成银离子导体。银离子导体在室温或温度不高时即有显著导电性，被称为快（超）离子导体。表 12.12-6 列出了银离子固体电解质的导电率。

表 12.12-6　银离子固体电解质的导电率

固体电解质	电导率①/S·m^{-1}	固体电解质	电导率①/S·m^{-1}
AgCl	3×10^{-6}	$Ag_3PO_4\cdot4AgI$	1.9×10^{-2}
AgBr	4×10^{-7}	$Ag_4P_2O_7\cdot15AgI$	9.0×10^{-2}
AgI	2×10^{-4}	$Ag_2WO_4\cdot4AgI$	4.5×10^{-2}
α-AgI	1.1×10^2（146℃）	$AgI-Ag_2SeO_4$	3×10^{-3}
Ag_3Si	5.1×10^2 1.0×10^2（235℃）	$Ag-Ag_2O-P_2O_5$	2×10^{-2}
KAg_4I_5	0.24×10^2	$AgI-Ag_2O-MoO_3$	2×10^{-2}
$RbAg_4I_5$	0.27×10^2	$AgI-Ag_2O-B_2O_3$	8×10^{-3}
$RbCN\cdot4AgI$	1.8×10^{-1}	$AgI-Ag_2MoO_4-AgPO_3$	10^{-2}

① 未注明温度者为25℃。

银的固体电解质电池类型很多，如银-碘电池，电极反应示于式（12.12-7）和式（12.12-8）。

电池组成：$(-)Ag_{(s)}|RbAg_4I_{5(s)}|RbI_{3(s)},C(+)$

负极反应：$14Ag-14e \longrightarrow 14Ag^+$

正极反应（27℃以上）：

$14Ag^++7RbI_3+14e \longrightarrow 3RbAg_4I_5+2Rb_2AgI_3$　(12.12-7)

（27℃以下）：

$4Ag^++2RbI_3+4e \longrightarrow Rb_2AgI_3+3AgI$　(12.12-8)

银-碘电池的开路电压为 0.66 V，工作电流可达 400 mA/cm^2（25℃），反应效率 80%以上。它的电子导电率和自放电很小，储存寿命在室温长达 10 年，因此可用作心脏起博器、长寿命定时器和精密仪器的电源。

5　燃料电池（FC）用贵金属材料

燃料电池是电化学反应器，是连续地把燃料（主要是氢或富氢的气体混合物或肼）和氧化剂在适当的电解质内反应产生的化学能转变为电能的装置。燃料电池由于转换效率高（理论上可达 100%），对环境污染小（几乎无污染物排放），

噪声小，适用范围广。既可用作静止的发电装置，又可用作机动车辆和航空航天器动力，作为洁净能源受到世界各国极大重视，将成为改变人类生活的十大技术之一。

燃料电池按电解质种类，可分磷酸型（PAFC）、熔融碳酸盐型（MCFC）、硫酸型（SAFC）、固体电解质型（SOFC）、碱性氢-氧型（AFC）、质子交换膜型（PEMFC）和直接甲醇燃料（DMFC）型燃料电池等类型。按燃料的凝聚态特性可分为气态燃料电池和液态燃料电池。PAFC、AFC、SAFC 和 PEMFC 是以 H_2 和 O_2 为燃料的所谓"H_2-O_2 空气燃料电池"，而以甲醇或联氨为燃料的是采用可溶解燃料的燃料电池。MCFC 和 SOFC 工作温度高，为高温燃料电池。PAFC 和 MCFC 是发电的主要候选技术，AFC、SAFC、PEMFC 和 DMFC 的主要目标是用作移动能源，如机动车辆、航空航天航海等交通运输工具动力，和袖珍能源。

燃料电池的基本结构有电极、电解质、燃料和氧化剂组成。对于 PAFC、PEMFC 和 DMFC 等燃料电池，载铂的 Pt/C 催化电极是"心脏"部件。电极为多孔结构，可由具有电化学催化活性的材料如 Pt 制成，亦可以只是电化学反应的载体和反应电流的传导体。

燃料电池基本特性和电极列于表 12.12-7。

表 12.12-7 燃料电池的种类

类型	AFC	MCFC	PAFC	SOFC	PEMFC	DMFC
燃料	氢气	煤气，天然气，甲醇	天然气、甲醇	煤气，天然气，甲醇	氢，重整氢	甲醇
电解质	KOH 水溶液	$LiCO_3$-K_2CO_3	H_3PO_4	$ZrO_2+Y_2O_3$	全氟磺酸膜	固态聚合物膜
导电离子	OH^-	CO_3^{2-}	H^+	O^{2-}	H^+	
阴极 阳极	C（催化剂） C（Pt）	NiO Ni	C（Pt） C（Pt）	$LaSrMnO_3$ Ni/YSZ	C（Pt） C（Pt）	
氧化剂	纯氧	空气	空气	空气	空气	空气
					Pt/C Pt(Ru,Pd)/C	Pt/C, Pt(Ru,Sn,W,Zr)/C
工作温度/℃	60~90	650~750	180~210	800~1 000	80~130	60~130
电池效率/%	50~60	45~60	36~40	50~65	40~60	40
输出功率/kW	20	>1 000	>10 000	<250	<250	<10
单电池电压/V	<0.97	<0.85	<0.80	<0.9	<0.9	
应用	航天器潜水艇	供电站	地方动力	小电站	汽车，居民	替代袖珍微型电池

5.1 PEMFC 中的铂族金属

PEMFC 以氢气或净化重整富氢气体为燃料，以空气或纯氧为氧化剂，电极反应如式（12.12-9）、式（12.12-10）及式（12.12-11）所示，类同于其他酸性电解质燃料电池，氢气在正极催化剂作用下氧化，氢离子经电解质膜到达阴极；氧气与氢离子及电子在负极发生反应生成水。

正极反应 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$ (12.12-9)

负极反应 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O$ (12.12-10)

总反应 $H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$ (12.12-11)

PEMFC 有数十至几千个膜电极组件（MEA），根据需要产生几 W 至几 MW 功率。MEA 为 5 层结构，厚度 400~500 μm，是 PEMFC 的关键部件，在其中部是全氟磺酸型固体聚合物质子交换膜电解质，分离开电极结构，防止反应气体混合和短路；常用的载体是 Vulcan XC-72R，其平均粒径约为 30 nm，比表面积约为 250 m^2/g；以 Pt/C 或 Pt-Ru/C 为电催化剂，采用化学方法制备，原料为氯铂酸。每一个电极有一个气体扩散基体；铂基电催化剂位于膜和基体之间，其厚度为 5~20 μm。PEMFC 中电催化剂的作用是使电极与电解质界面上的电荷转移反应得以加速，要求其对特定的电极反应有良好的催化活性、高选择性，并能耐受电解质的腐蚀，以及有良好的导电性。电催化剂有经典的疏水电极催化层和薄层亲水电极催化层 2 种形式，前者是将 Pt/C 催化剂、聚四氟乙烯乳液（PTFE）和质子导体聚合物（Nafion）的混合物按比例分散在含 50% 乙醇的蒸馏水中，搅拌混合均匀后涂布在扩散层或质子交换膜上，干燥、热压，得到膜电极组件（MEA）。催化层厚度为几十微米，PTFE 含量为 10%~15%，电极载 Pt 量 4 mg/cm^2，催化层孔半径 10~35 nm，平均 15 nm。后者是将 Nafion 溶液与 Pt/C 催化剂混合均匀，加入水与甘油，混合后使其成为墨水状，涂复到 PTFE 膜上，干燥，将带有催化层的 PTFE 膜与经预处理的质子交换膜热压，制成 MEA，其厚度为约 5 μm。由于薄层亲水电极催化层有利于电极催化层与膜的紧密接合，防止由于催化层与膜溶胀性不同而导致的分离，使 Pt/C 催化剂与 Nafion 质子导体保持良好接触，可进一步降低载 Pt 量，因而是主要的电催化剂。目前，为了降低电极载铂量，采用高比表面积炭黑做载体，间隙孔面积 $>75\ m^2 \cdot g^{-1}$，一定程度石墨化。

PEMFC 目前还不能商品化地用作车辆动力的主要问题是燃料电池的生产成本，主要是昂贵的氟磺酸基质子导体聚合物电解质和膜电极组件中 Pt/C 催化电极的生产成本问题。降低催化电极的载 Pt 量以降低 PEMFC 的生产成本一直是对 PEMFC 研究的重点。早期所用的 Pt/C 催化电极载 Pt 量为 4.0 mg/cm^2（电极面积），实验室水平现已达到 0.5 mg/cm^2。几十年来的研究致力于开发比铂更活泼的氧还原电催化剂。20 世纪 80 年代，用碳热还原法开发了炭黑载铂基合金催化剂；对 Pt-Fe、Pt-Mn、Pt-Ni、Pt-Cr、Pt-Zr、Pt-Ti 等一系列催化合金的研究表明，Pt-Cr、Pt-Zr、Pt-Ti 等铂合金的催化活性高于纯铂，其动力学性能增加 25 mV，相当于增加 2% 电流效率，可以用于 PEMFC；为了改进铂的应用，提高性能，Johnson 公司研制了 A 和 B 两种负极：A 载铂量高（1.0 $mg \cdot cm^{-2}$），B 载铂量低（$<0.25 mg \cdot cm^{-2}$）。对于负极 A（40% Pt/Vulcan XC72R），随着铂的表面积（EPSA——负极上活性铂表面积的度量）增加（载铂量增加），氧还原电流增大，见表 12.12-8。对于负极 B，增大 Pt 和质子导电聚合物的反应可以提高 Pt 电催化剂的使用性能。在 PEMFC 和 PAFC 中，

铂合金微粒的尺寸（2~4 nm）影响其性能，随粒径减小，性能提高。目前PEMFC为了提高阳极电催化剂抗CO中毒的能力，采用Pt-Ru/C等合金电催化剂。我国采用Pt/C电极作氢、氧电极，Nafion 117隔膜，已研制成功千瓦级质子交换膜燃料电池。电池组由35对单电池组成，单电池电极工作面积130/cm²，电极载Pt量为0.4 mg/cm²。输出功率为1~1.5 kW，可在室温约100℃间正常工作，室温启动性能好。电池组输出功率为1 kW和1.5 kW时，电池放电电流密度和平均电压分别为308 mA/cm²，0.75 V和480 mA/cm²，0.7 V。我国还对亲水电极制造进行了改进，加入了造孔剂、PTFE等憎水剂，不加甘油。制备的电极催化层厚度约5 μm，载Pt量为0.08 mg/cm²，催化剂利用率30%，与Nafion 112膜组装的电池性能可达750 mA/cm²，0.7 V。

表12.12-8　负极A电流与EPSA

负极载Pt量 /mg·cm⁻²	EPSA cm²·cm⁻²	电流密度 (900 mV) /mA·cm⁻²	比活性 (900mV) /mA·cm⁻²
0.27	125	70	0.56
0.44	240	120	0.50
0.73	365	190	0.52
0.97	520	255	0.49

5.2　DMFC中的铂族金属

DMFC以甲醇经蒸汽重整或部分氧化制取氢气做燃料。与用氢作燃料相比，甲醇易于储存，但其能量密度（约2 000 W·h/kg）和电池电压（0.4 V）比理论值（约6 000 W·h/kg，约1.2 V）低；采用蒸汽重整速度慢，要求大催化反应器，吸热反应耗能大；采用部分氧化不一定需要催化剂，放热反应，但需带有水煤气转换反应（WGS）器，以转换反应中产生的CO。

对大的燃料电池电站，氢从天然气、液化石油气或石脑油甲醇重整，并经式（12.12-12）、式（12.12-13）所示反应获得：

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO \quad (\text{蒸汽重整}) \qquad (12.12\text{-}12)$$

$$CO + H_2O \longleftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (\text{WGS}) \qquad (12.12\text{-}13)$$

重整产品是富氢气体，含40%~70% H_2，15%~25% CO_2，1%~2%CO，和少量N_2和水蒸气，必须从重整器进入转换器，然后发生催化氧化反应，使CO含量$<100\times10^{-6}$（最好10×10^{-6}）。

DMFC使用Pt/C催化电极，由于Pt催化剂容易被CO中毒，限制甲醇氧化速率为1 A/m²，使用含有Sn/W和Sn/Zr的Pt/Ru催化电极可以减轻电极中毒，并允许在放电速率4 kA/m²时输出功率4 kW/m²。对DMFC，开发了Pt-Ru/石墨化碳纳米纤维复合材料（GCNF）作正极催化剂，与胶体Pt-Ru正极催化剂相比，性能提高50%。采用$(\eta-C_2H_4)(Cl)Pt(\mu-Cl)_2Ru(Cl)(\eta^3:\eta^3$-2,7-dimethloctadienediyl)作先驱体，经还原分解，得到弥散分布的Pt-Ru纳米晶粒（平均粒径7 nm，TEM）。经多步沉积，金属含量约42%（质量分数），Pt、Ru原子比=1:1。

Johnson公司开发的HotSpot® 技术采用自热重整，是部分氧化和蒸汽重整技术的结合，提供了从C-H_2燃料生产H_2的有效方法，反应速度快，不需外加能量，使总的反应速率大大提高。采用PGM作催化剂，所要求的催化剂应能在一定温度下活化ΣHC，经受相当高的温度而不失活，对蒸气重整和部分氧化具有活性。该技术采用在特定温度下具有高选择性的PGM催化剂除去重整产品中的CO，由于反应放热，采用多步反应器（Demonox™）控制各步反应温度，将重整产品中的CO含量从3%减少到5×10^{-6}。产品中10%~20%H_2未参加反应，从正极排除，需催化燃烧，其热量用于生产重整器所需蒸汽，CO和未燃烧的ΣHC在这一步骤燃烧，以使排放物为CO_2和H_2O。在这一步，需要PGM催化剂以使氢与氧在室温下反应，并在低温下催化CO和ΣHC的燃烧。

5.3　其他燃料电池用贵金属

SOFC一般采用固体氧化物电解质。当采用厚度10 μm的氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）电解质时在600~800℃工作温度下其欧姆电阻很小，温度降低使热激活电化学反应速度降低，电极接口电阻增高，限制了SOFC的电流密度。为了避免这一缺点，一条途径是采用金属陶瓷电极如Ag-LSC（$(La_{0.7}Sr_{0.3})CoO_3$）和Ag-LSM（$(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$）。银添加剂使LSC和LSM的电阻率ρ降低，如Ag-LSC膜在750℃的ρ值随Ag的体积分量f_{Ag}增加而降低，当$f_{Ag}=0.3$时，其ρ值从纯LSC的1.6×10^{-2} Ω下降到Ag-LSC的8×10^{-4} Ω，下降两个数量级。另一方面，对低于800℃的SOFC而言，银还具有良好的催化活性。因此，Ag-LSC和Ag-LSM这类金属陶瓷是SOFC燃料电池的最佳的中温（≤750℃）高传导低成本空气电极材料。这类金属陶瓷可在直流磁控管溅射装置中从Ag靶和LSC或LSM靶共溅射和共沉积得到。在肼-空气燃料电池中可采用载银的Ag/C催化阴极，它是用硝酸银溶液浸渍活性炭再经加工制成银/活性炭+聚四氟乙烯催化电极。

5.4　金基纳米催化剂在燃料电池中的应用

对铂族金属（Pt+Pd+Rh+Ru+Ir）作为燃料电池用催化阳极和阴极开展了大量研究，其主要问题是CO类的中间产物使Pt中毒。近年来的研究发现将金弥散在高比表面积的金属氧化物载体上，具有化学惰性的金可以转变为经济有效的催化剂。金作为气相催化剂、电催化剂和电连接器在燃料电池中显示了应用前景，见表12.12-9。

表12.12-9　燃料电池中的金催化剂

燃料电池	金催化剂的应用
AFC	阴极催化剂，电极电流集电器，槽内分离器
PEMFC	WGS反应催化剂，低温优先氧化催化剂，催化剂或载体，降低接触电阻的涂层
PAFC	WGS反应催化剂，低温CO氧化重整剂
MCFC	WGS反应外重整剂，内重整催化剂，电池密封材料，抗腐蚀涂层
SOFC	低温CO氧化重整剂，HC直接氧化催化剂
DMFC	阳极氧化催化剂，控制排放催化剂
氢硼化物FC	阳极氧化催化剂
所有形式	低接触电阻集电材料

5.4.1　AFC用金

镀Au的镍屏被用作电极电流集电器，Au/Pt合金用作阴极催化剂，槽内镀Au的分离器具有优良的导电性。

5.4.2　PEMFC用金

Pt作为催化阳极对燃料中的CO非常敏感，通常采用合金，特别是Pt-Ru、Pt-Mo合金作催化阳极。在PEMFC中，喷入气流中的空气使CO氧化为CO_2，采用Au/α-Fe_2O_3、Pt/γ-Al_2O_3、Au/CeO_2或Au/MgO/MnOx/Al_2O_3催化剂；采用金部分或全部代替C可提高其导电导热性，电极的电流密度将提

高；采用比铂廉价的金可减少铂用量，金还可以与铂合金化。

5.4.3 DMFC用金

氢气通常由蒸汽重整ΣHC，然后WGS而得到。载体金催化剂（$Au/\alpha\text{-}Fe_2O_3$）的最初使用是用于催化WGS反应，共沉淀法制备的$Au/\alpha\text{-}Fe_2O_3$在较低温度下比$\alpha\text{-}Fe_2O_3$和CuO/ZnO活性高；沉淀析出法生产的催化剂活性更高，用该法制备的Au/CeO_2在120～360℃具有活性。制备用于重整阶段WGS反应的Au（5 nm）/Fe_2O_3催化剂采用标准的两相合成法，先制作出Au（2～6 nm）颗粒，包覆在烷烃基硫醇盐单层壳中，采用云母、玻璃态炭、炭黑粉等作载体。这种芯-壳组装的Au纳米颗粒可以通过电化学方法或热处理除去覆盖的分子得到活化。对甲醇电氧化的催化活性，热活化催化剂的活性大于电化学活化的催化剂，催化剂活化可由芯-壳纳米结构、界面反应性和载体的附着等因素控制。经电化学活化和热活化的Au/TiO_2纳米催化剂对甲醇分解、甲醇氧化和氧还原的电催化活性分别列于表12.12-10（0.5 mol KOH + 3 mol甲醇或饱和O_2，0.5 mol H_2SO_4 + 3 mol甲醇和饱和O_2）和表12.12-11。从WGS反应器中得到的产物可通过微量CO的除去而进一步净化，纳米Au（< 10 nm）/$\alpha\text{-}Fe_2O_3$作为CO氧化催化剂比$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$活性更高。Au-Pt催化剂能产生独特的双功能催化作用带有活性的氢化/脱氢位，并具有在低温下从Pt基催化剂上除去CO的能力。对于甲醇氧化，AuPt/TiO_2（约10%）/C比AuPt/C具有更高的催化活性。

表12.12-10 Au/TiO_2催化剂对甲醇分解的活性

催化剂①	制备方法	金粒径/nm	速率（373 K）/$mol\cdot g^{-1}\cdot s^{-1}$	TOF/s^{-1}	E_A/$kJ\cdot mol^{-1}$
3.4% Au/TiO_2	DP②	4.4	1.0×10^{-7}	7.9×10^{-4}	46
10% Au/TiO_2	DP	4.4	3.0×10^{-7}	9.2×10^{-4}	31
33% Au/TiO_2	CP②	2.8	6.4×10^{-8}	5.6×10^{-5}	47
5% Au/Fe_2O_3	CP	3.3	2.2×10^{-8}	9.1×10^{-5}	52
5% Au/Al_2O_3	CP	3.7	3.4×10	1.1×10^{-4}	24
5% Au/ZnO	CP	4.9	9.0×10^{-9}	5.7×10^{-5}	34
$CuZnO/Al_2O_3$	—	13.4	1.2×10^{-7}	2.0×10^{-4}	53

注：反应物——1% CO，2% H_2O，He；SV = 12 600 $mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$；压力0.1 MPa。

① 商品催化剂，Cu含量42%（XRF）。

② CP为共析出；DP为析出共沉淀。

表12.12-11 金基纳米催化剂对甲醇氧化和氧还原的电催化活性

催化剂	NL⑥	甲醇电氧化		氧电还原	
		i_{pa} /$\mu A\cdot cm^{-2}$	E_{pa}③ /mA	i_{pc} /$\mu A\cdot cm^{-2}$	E_{pc}③ /mV
NDT-$Au_{2\text{-}nm}$/GC①	5	82	+226	—	—
NUA-$Au_{2\text{-}nm}$/GC①	5	149	+206	—	—
NDT-$Au_{2\text{-}nm}$/GC②	5	166	+206	—	—
NDT-AuPt/GC②	~10	148(A)④ 912(B)	320(A)④ -50(B)	—	—
(AuPt/C)/GC②	12 $\mu g/cm^2$⑦	1 820 360⑤	-155 675⑤	1 360 1 040⑤	-243 +292⑤
($AuPt/TiO_2$/C)/GC②	12 $\mu g/cm^2$⑦	10 630 850⑤	-96 671⑤	1 500 1 800⑤	-210 +387⑤

① 电化学活化。

② 热活化。

③ E_{pa}和E_{pc}：对Ag/AgCl电极。

④ 观察到两个阳极波：与Au组元上的氧化匹配，与Pt组元上的氧化相应。

⑤ 电解质为0.5 mol H_2SO_4。

⑥ N_L等效层数。

⑦ 金属担载量。Au/Pt = 73:27。

5.4.4 MCFC用金

Au具有良好的抗腐蚀性，可用于降低接触电阻。

5.4.5 氢硼化物燃料电池用金

基于CaH_2——添加水释放氢，或者金属或合金——在压力和温度变化时可吸附或解吸氢。目前最好的金属可吸附< 2% H_2（质量分数），氢化物材料具有高电流能量密度。Au合金催化剂对硼氢化物还原具有活性。含有$NaBH_4$的硼氢化物燃料电池，Au是BH_4^-氧化的有效催化剂，但不引起水解；Pt对BH_4^-氧化和水解是良好的催化剂。

5.5 电催化剂产品及专利

国外对燃料电池开展了多年研究，电催化剂已商品化。英国Johnson Matthey公司和日本田中株式会社的产品分别列于表12.12-12、表12.12-13和表12.12-14。

表12.12-12 Johnson Matthey公司燃料电池催化剂

代码	性能
HiSPEC™1000 HiSPEC™7000 HiSPEC™8000 HiSPEC™2000 HiSPEC™3000 HiSPEC™4000 HiSPEC™5000 HiSPEC™6000	湿度1.0%，可水解氯化物100×10^{-6}，Pt表面积70 m^2/g，粒径3.5 nm，杂质总量300×10^{-6}

表12.12-13 田中贵金属株式会社PEMFC标准Pt催化剂

Pt	20%～40%（质量分数）载于低表面积炭上
Pt	20%～50%（质量分数）载于Vulcan XC－72上
Pt	20%～60%（质量分数）载于高表面积炭上

表12.12-14 田中贵金属株式会社PEMFC标准Pt-Ru催化剂

Pt-Ru 33%（质量分数）金属载于Vulcan XC－72上

Pt-Ru 54%（质量分数）金属载于高表面积炭上

电催化剂制备专利有：

U.S.P.4044 193（Prototech公司）；

U.S.P.5068 161（Johnson Matthey公司）；

99 112 826.5（中国专利）；

99 112 825.7（中国专利）。

6　核能用贵金属材料

目前，热中子反应堆（轻水堆、重水堆）核电站占全球核电站的90%，在民用反应堆中，AgInCd合金大量用作燃料棒外壳和控制元件中心吸收体；Pd是室温核聚变用电极材料；Pt是核动力装置中使重新化合生成水的“再化合反应器”的催化剂；在宇宙飞船的放射性同位素发电机系统中，$IrW_{0.3}$、$IrW_{0.3}$-Th、$PtRhW_{8\text{-}62}$等贵金属合金是核燃料“热源箱”包复材料。快中子增殖堆以U^{238}为燃料，将U的利用率从“热堆”的1%提高到60%～70%，可望作为重要的能源。在“快堆”中，Zr合金是反应堆燃料的基本结构材料和核燃料包壳材料，Hf是反应的控制材料，AgInCd也可以作为核燃料包壳材料。

7　磁流体发电机用贵金属材料

磁流体发电机基于法拉第电磁效应原理，在高温下当导电的等离子气体穿过磁场时产生感生电势，产生电流。磁流体发电机结构简单，在高温区不设置机械运动部件，因而具有巨大优越性。稀有元素Rb、Cs电离电位低（如Cs的电离电位为3.87 eV），是等离子体技术用的重要材料，也是磁流体发电装置的重要材料。磁流体发电机可以作为第一机组用于普通燃料热电站，也可用于原子能电站。金属Pt用作发电机叶片涂层，使其耐高温气流冲击。

8　含贵金属的节能材料

8.1　含贵金属的超导材料

自然界约28种元素构成的近5 000种合金和化合物具有超导电性。超导材料具有零电阻，传输电流无损耗，是一类重要的节能材料。超导材料，按其超导转变温度高低，分为两类：低温超导材料和高温超导材料。

8.1.1　低温超导材料

低温超导材料指在液氦温度（4.2 K）下工作的超导材料，其超导转变温度$T_c<30$ K。低温超导材料包括金属和合金超导材料以及化合物超导材料，主要是以铌为基的二元或三元合金构成的β相固溶体和A15结构、B1结构、C15结构以及Chevrel相化合物。LTS主要用作核磁共振仪（NMR）和磁共振图像仪（MRI）用超导磁体、加速器磁体和超导线圈，已商品化。MRI市场每年约3亿美元，一台标准的超导MRI磁体用200 m LTS丝，若每年生产2 000个磁体，将使用全球超导丝的1/2，超导体表面复以1 μm厚的金保护层，用金量将达80 t/a。American Superconductor年生产20 000 km超导丝，传导200 A，要求双层保护，全球用金量将再增加80 t/a。

1）A15结构化合物超导材料　含贵金属的A15结构（Cr_3Si型）化合物超导体的化学通式为A_3B，A为过渡金属元素，通常为Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo；B为非过渡族元素，通常为Al、Si、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb，或过渡金属元素Ni、Co、Rh、Ru、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au等。含贵金属的A15超导化合物及其转变温度列于表12.12-15。A15超导化合物因具有高转变温度T_c、高临界磁场H_c和高临界电流密度J_c，是应用前景广阔的超导材料。$(Nb、Ti)_3Sn$多芯复合线已用于生产大型磁体；Nb芯以Ag-（2%～15%）Al（摩尔分数）合金管包套工艺制备的Nb_3Al多芯结构T_c=17 K，$J_c max=2\times10^8$ A/cm²（17 T，4.2 K）具有实用价值；晶粒尺寸<100 nm的Nb_3Sn $J_c=10^6$ A/cm²（5T）是性能优良的低温超导材料。

表12.12-15　含贵金属的A15超导化合物

化合物 T_c/K							
化合物 T_c/K	Nb_3Au10.8	Nb_3Pt10	Nb_3Os0.94	Nb_3Rh2.5	Nb_3Ir1.76	V_3Os5.15	V_3Rh0.38	V3Ir1.39
化合物 T_c/K	V_3Pd0.08	V_3Au3.2	Ta_3Au16.0	Ta4.3Au0.58	Ti_3Pt0.49	Ti_3Ir4.6	$Nb_3Au_{0.7}Pt_{0.3}$9.0	Cr_3Ru3.43
化合物 T_c/K	Cr_3Os4.03	Cr_3Rh0.07	Cr_3Ir0.17	Zr_3Au0.92	Mo_3Os11.68	Mo_3Pt4.56	Mo_3Ir8.1	

2）低温超导化合物　一些贵金属及其合金具有超导性，除一些超导合金用作0.5 K以下温度基准材料、有些在隧道结中用于逻辑电路和存储电路外，由于超导转变温度低，多数未获得实用。贵金属超导化合物主要为金及铂族金属化合物，列于表12.12-16～表12.12-23。

表12.12-16　金与ⅡA族和ⅡB族元素形成的超导化合物

化合物	T_c/K	晶体结构
Au（1-x）Be_x	0.91～2.79	六边形
Au_5Ca	0.34～0.38	C15
Au_5Ba	0.4～0.7	D_2d
Au（1-x）Znx	0.5～0.845	—
$AuZn_8$	1.21	P立方

表12.12-17　金与ⅢA族和ⅣB族元素形成的超导化合物

化合物	T_c/K	晶体结构
AuGa	1.2	B31
$AuGa_2$	0.34	C1
$AuIn_2$	0.093～0.096	—
AuIn	0.4～0.6	复杂
$AlAu_4$	0.4～0.7	AB
AuTi	1.92	—

表12.12-18　金与其他族元素形成的超导化合物

化合物	T_c/K
AuGe	2.7
Nb_3Au（A15）	10.5
AuSn	2.0
Ta_3Au	0.5
$AuSn_4$	3.0
$Nb_3Au_{0.98}Rh_{0.02}$	10.9
Au_2Sb	0.58
$Nb_3Au_{0.7}Pt_{0.8}$	9.3～12.8
Au_2Bi	1.84
$AuC_{1.8}Y_{0.9}$	10.1

表12.12-19　纯金属的超导性

元素	T_c/K	临界磁场 H_c/A·m⁻¹	德拜温度 Q_0/K
Ru	0.49±0.015	（69±2）×1 000/4π	580
Os	0.66±0.03	70	500
Ir	0.1 125±0.001	16±0.05	425

表 12.12-20　超导铂族金属氢化物

化合物	T_c/K
Pd-H_2(H:Pd > 1.0)	8.8
Pd-Au-H_2(H:Pd-16≈0.9)	13.6
Pd-氘	10.7
Pd-B-H_2	3.8
(H:$Pd_{55}Cu_{45}$≈0.8)17	17
Pd-C-H_2	1.3
Pd-Ag-H_2(H:Pd-30Ag≈0.8)	16
Pd_{1-x}-Al(Ti_x)-H_2(H:Pd≤0.15)	最高临界温度随（Al（Ti））浓度增加而降低

表 12.12-21　铂族金属与Ⅱ族元素形成的超导化合物

化合物	T_c/K	化合物	T_c/K
$Be_{18}Ru$	1.3	Be_5Ir	1.5
Be_2Ru	1.35	$CaRh_2$	6.4
Be_2Rh	1.37	$CaIr_2$（C15）	4~6.15
Be_5Os	9.2	$SrRh_2$	6.2
Be_2Os	3.07	SrIr	5.7
$Be_{0.95}Os_{0.05}$	0.57	$SrPt_2$	0.7
$BaRh_2$	6.0		

表 12.12-22　铂族金属与其他族元素形成的超导化合物

化合物	T_c/K	化合物	T_c/K
B_3Ru	2.58	$Si_{0.67}Pt_3B_2$	2.7
B_2Ru	1.6	OsAl	0.9
OsB_2	2.0	$OsAl_3$	5.9
B_2IrMo_2	1.25	Os_4Al_{18}	3.3
B_2IrV_2	1.12	$CeRu_2$（C15）	4.9
$B_2RuW_{1.5}$	2.83~3.28	$LaOs_2$	6.5
$B_2Ir_{1.2}V_{1.8}$	1.25	YOs_2（C15）	4.7
B_2RuMo_2	2.48~2.57	$LuOs_2$（C14）	3.49
B_2RuW_2	3.32~3.42	Ir_2Y_8	1.61
$Ba_{0.67}Pt_3B_2$	5.6	Ir_2Y	0.88~2.18
$Ca_{0.67}Pt_3B_2$	1.57	Ir_4Y,	—

表 12.12-23　含有贵金属元素的超导化合物

化合物 T_c/K	ZrRuP 12.34~10.56	HfRuP 12.7~11.08	ZrRuAs 11.9~10.03	Nb_3Au 10.9	Nb_3Pt 10.6	$Nb_3Au_{0.98}Rh_{0.02}$ 9.3
化合物 T_c/K	$Pr_3Os_4Ge_{13}$ 16.0	$Eu_3Os_4Ge_{13}$ 10.1	$TbOs_4Ge_{13}$ 14.1	$AuC_{1.8}Y_{0.9}$ 10.1	Be_5Os 9.2	

8.1.2　高温超导材料

高温超导材料（HTS）可用于液氮温度（77 K），主要是具有钙钛矿结构的铜氧化物。重要的高温超导材料列于表 12.12-24。

表 12.12-24　高温超导材料

化合物	$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ YBCO（123）	Bi_2Sr_2（CaxR1 − x）$_n Cu_{n+1}O_{2n+\delta}$ BSCCO（2212）	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	Tl_2Ba_2（CaxR1 − x）$nCu_{n+1}O_{2n+\delta}$
T_c/K	80	112	36	125

高温超导材料已发明 15 年，长度为 1 km 的 BSCCO 带材已易于生产，使超导材料的用途扩大，如用于发电厂、电流的分配和输运。贵金属在高温超导材料的制备中占有十分重要的地位，并对改善超导材料的性能起着重要的作用。

(1) 添加铂族金属的高温超导材料

自高温超导材料发明以来，添加元素改善其性能的研究工作一直在进行。研究表明，铂族金属的添加对其性能有明显影响。$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + PGM 的超导性取决于系统中 PGM 的量。

1) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Ru 系　铂族金属对氧化还原反应具有催化活性，Ru 对无机离子表现出最高的活性，对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的合成反应起到催化作用。在无 Ru 的情况下，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的合成需在 920~950℃下进行，要求 60 h。而 Y-Ba-Cu-Ru-O 系的合成温度为 880℃，所需时间缩短 6 倍，Ru $YBa_xCu_yRu_zO_{7-\delta}$ 的性能列于表 12.12-25。

表 12.12-25　$YBa_xCu_yRu_zO_{7-\delta}$ 的性能

Ru_z	Ba_xCu_y	T_c（R）/K		T_c（χ）/K		
		T_{c_0}	T_c	$T_{c_{0.1}}$	$T_{c_{0.5}}$	$T_{c_{0.9}}$
0.1	Ba_2Cu_3	89	—	54	12	2
	$Ba_2Cu_{2.9}$	100	95	91	78	22
	$Ba_{1.8}Cu_3$	—	—	48	15	8

续表 12.12-25

Ru_z	Ba_xCu_y	T_c（R）/K		T_c（χ）/K		
		T_{c_0}	T_c	$T_{c_{0.1}}$	$T_{c_{0.5}}$	$T_{c_{0.9}}$
0.2	$Ba_2Cu_{2.8}$	95	92	88	85	68
	$Ba_{1.8}Cu_2$	—	—	77	18	5
	$Ba_{1.8}Cu_{2.9}$	94.5	93	86	78	47
	$Ba_{1.8}Cu_{2.8}$	95	92	92	75	59
0.3	Ba_2Cu_3	88	83.5	86	46	8
	$Ba_{1.8}Cu_3$	94.5	94	92	86	69
0.4	Ba_2Cu_3	85	—	69	64	7
	$Ba_2Cu_{2.6}$	99	94	87	62	9
	$Ba_{1.8}Cu_3$	97.5	96	88	81	60
0.5	Ba_2Cu_3	92	88.5	87	29	5
	$Ba_2Cu_{2.5}$	90	89	88	71	16
	$Ba_{1.8}Cu_3$	94	93	89	88	77
	$Ba_{1.8}Cu_3$	90	77	79	66	11

含 0.1~0.7 mol Ru 的 Y-Ba-Cu-Ru-O 系有两相，一相为

超导相，另一相为半导相；含 0.8 mol Ru 的 Y-Ba-Cu-Ru-O 系为单相超导相；含 >0.9 mol Ru 的 Y-Ba-Cu-Ru-O 系为多相超导相。$YBa_xCu_yRu_zO_{7-\delta}$的参数列于表 12.12-26。

表 12.12-26　$YBa_xCu_yRu_zO_{7-\delta}$的参数

成分	T_c（R）/K		I_{sc}（0.283 6 nm）①/I_{nsc}（0.273 5 nm）
	T_{c_0}	T_c	
$YBa_{1.8}Cu_{2.9}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$	97	96.5	5.65
$YBa_{1.8}Cu_{2.9}Ru_{01.5}O_{7-\delta}$	97	95	4.4
$YBa_{1.8}Cu_{2.8}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$	95	92	2.18
$YBa_{1.8}Cu_{2.9}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$	97	96.5	1.79
$YBa_2Cu_{2.7}Ru_{0.3}O_{7-\delta}$	96	95	1.4
$YBa_2Cu_{2.5}Ru_{0.5}O_{7-\delta}$	90	89	1.135
$YBa_2Cu_{2.6}Ru_{0.4}O_{7-\delta}$	99	94	0.86
$YBa_{1.8}Cu_3Ru_{0.4}O_{7-\delta}$	97	96	0.68
$YBa_{1.8}Cu_3Ru_{0.5}O_{7-\delta}$	94	93	0.485
$YBa_{1.8}Cu_3Ru_{0.7}O_{7-\delta}$	—	—	0.39
$YBa_2Cu_3Ru_{0.7}O_{7-\delta}$	—	—	0.295
$YBa_2Cu_3Ru_{0.8}O_{7-\delta}$	—	—	单相
$YBa_2Cu_3Ru_{0.9}O_{7-\delta}$	—	—	多相

① 超导相与非超导相 XRD 强度比。

2）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Rh 系　Rh 象 Ru 一样，是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$合成的催化剂，该系的 T_c 也取决于成分比。$Y_3Ba_{10}CuRh_3O_x$ 是惟一的含 Rh 相。

3）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Pd 系　添加 0.001% Pd（摩尔分数）于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中将使超导性完全丧失。

4）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Os 系　$YBa_2Cu_3Os_xO_{7-\delta}$（$x = 0.1 \sim 1.0$）是多相化合物。在 $x = 0.1 \sim 0.8$ 范围内有两个超导相，其中一相的 T_c 为 93 K，另一相为 62 ~ 83 K。当 $x > 0.9$ 时失去超导性。

5）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Ir 系　T_c 取决于成分比，系统中惟一的含 Ir 相是 $Y_3Ba_6CuIr_6O_x$。

6）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + Pt 系　在 Y-Ba-Cu-Pt-O 中，铂的主要价态是 Pt^{4+}。采用丝网印刷技术制备适合电子器件和微波器件用的 YBCO 厚膜时添加适量 Pt 使 J_c 增加到 2×10^4 A/cm^2（77 K），而未添加 Pt 的相同材料 $J_c = 6 \times 10^3$ A/cm^2，其原因是 Pt 的添加改善了 Y_2BaCuO_5 析出相尺寸、形态和分布。

7）含有铂族金属的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的非超导相列于表 12.12-27。

表 12.12-27　含有铂族金属的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的非超导相

成分	金属价态
$YBa_5CuRu_2O_{17}$	+8
$Y_3Ba_{10}CuRhO_{20}$	+3
Y_2BaPdO_5	+2
Nb_2BaPdO_5	+2
$YBa_2Cu_{2.5}Pd_{0.5}O_7$	+2
$YBa_3Cu_5Pd_3O_{10.5}$	+2
$YBa_3Cu_8Pd_3O_{20}$	+2
$Y_6Ba_5Cu_3Pd_3O_{20}$	+2
$Y_2Ba_3Cu_2OsO_{10.5}$	+5
$YBa_3Cu_4Os_{0.1}O_{8+\delta}$	+5
$YBa_6CuIr_6O_{23.5}$	+4
$YBa_2Cu_3Pt_{0.7}O_{7+\delta}$	+4，+6
$Y_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$	+4
$Ho_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$	+4
$Y_2Ba_2CuPtO_8$	+4
$Er_2Ba_2CuPtO_8$	+4
$Ho_2Ba_3CuPtO_8$	+4
Nd_2BaPtO_5	+2
$YBa_{2.3}Cu_{0.2}PtO_6$	+2，+4
$Y_2(Ba,Sr)_2SrPtCu_2O_{10}$	—
$La_{1.48}Ca_{40}Ba_{87}Cu_{2.8}Pt_{20}O_y$	—
$ErBa_{1.03}Cu_{0.77}Pt_{0.46}O_{4.34}$	—
$Ba_4Pt_{1+x}Cu_{2-x}O_{9-y}$（$x < 0.5$）	—
$La_{1.5}Sr_{0.5}Cu_{0.75}Pt_{0.25}O_4$	—
$LnBa_2Cu_{3-x}Pt_xO_{9-}$（Ln = Sc，Y，Pr，Nd，Tb，Tu，Yb，Lu）	—
$Er_3Ba_8Pt_4O_{17.5}$	—
$Yb_3Ba_8Pt_4O_{17.5}$	—
$Tm_3Ba_8Pt_4O_{17.5}$	—
$Sc_3Ba_8Pt_4O_{17.5}$	—
$Tb_3Ba_8Pt_4O_{17.5}$	—

（2）高温超导材料制备用贵金属材料

1）“银管法”制备高温超导材料　各种铜氧化物高温超导材料难于制作成有用的外形，“银管法”是制备具有实用价值的高温超导材料的重要方法，主要用于 Bi 系（2223）超导材料的制备。第一代 HTS 就是将超导纤维镶嵌于银基体中加工为带材。如俄罗斯将 $Bi_{1.6}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_x$ 粉体填入 ϕ6.0 mm、壁厚为 1.0 mm 的 Ag 管内，制备的超导带 $J_c > 10^4$ A/cm^2（77 K）；以 $Bi_{1.72}Pb_{0.2}Sr_{1.82}Ca_{1.97}Cu_{3.12}O_y$ 粉体填入 Ag 管制备的超导带 $J_c = 66\,000$ A/cm^2；美国 IGC 公司生产的 Bi-2223/Ag 带 $J_c > 10^5$ A/cm^2（4.2 K 和 20 K）；用 Ag 管法已生产出长度达 200 m 的 Bi-2223/Ag 带，在零场下 $J_c = 30\,000 \sim 50\,000$ A/cm^2（77 K）；用 Ag 管法制备的 ϕ1 ~ 2 mm，长度为 100 m 的 Bi-2223/Ag 超导绕组已作为超导螺线管用于强磁体中。国内用 Ag 管法制备了 Tl 系复合带，$T_c = 114$ K；在 Ag 基底上制备的铊系厚膜超导带 $T_c = 98.4$ K，$J_c = (1.5 \sim 2.0) \times 10^4$ A/cm^2。

为了改善超导带材的强度性能，Ag-2.5Cu、Ag-5Cu、Ag-Mg 等合金管也可作为包套制备超导材料。

Pt 由于良好的化学惰性和电学、热学性能，主要用作高温超导材料加工用坩埚、基底，也用作电极和电接点。

2）Ag 层作为扩散壁垒　制备 YBCO 超导材料时，在基底 Al_2O_3 表面予先沉积 Ag 层可以防止 YBCO 向基底渗入引起的性能改变。Ag 层还可以作为外部涂层起电接触作用。俄罗斯用激光蒸镀法将 YBCO 沉积到纤维表面，再沉积 Ag 覆层，获得 $T_c = 91$ K，$J_c = 3 \times 10^7$ A/cm^2（3.5 ~ 4.2 K）的超导材料。在基底上用溅射方法沉积厚度为 0.1 μm 的 Pt 层，再

沉积厚度为 0.5～1.0 μm 的 Er-Ba-Cu-O 超导材料得到良好的超导性能，其临界电流密度为不用 Pt 扩散壁垒层的 10 倍。用蒸发沉积方法在 Si 底衬上制备的 Pt 膜经退火形成 PtSi 膜层也可以作为扩散壁垒。

3）Ag 作为添加剂改善超导材料的性能　用熔融加工法制备的未添加 Ag 的 YBCO/Ag 带 $J_c < 10^3$ A/cm^2（OT，77 K），添加 Ag 后 $J_c > 10^4$ A/cm^2；添加 15%Ag（质量分数）的超导带 J_c（H⊥，77 K）为 28 000 A/cm^2（0.5 T）和 18 500 A/cm^2（1.5 T）；日本研制的 50Ag-50（33Ba-17Ln-5Cu）带（Ln-Y，Ho，Gd），经氧化处理后 T_c = 80～85 K；研究还表明，Ag 使 Sr 基 0212 基带和 Bi 基 2001 涂层间形成 2212 相的反应加速，使 J_c 增大到 1×10^6 A/cm^2（4.2 K）。

4）金、银保护层　制备第二代超导体，即复 YBCO 超导体时，YBCO 膜沉积在绕性金属，通常是镍合金基体上。为了得到必须的热和电的保护防止超导体氧化和湿气进入，表面覆一层厚度为 300 nm～3 μm 的金属层。考虑到导热导电性、接触电阻、比热容、氧化势、晶体点阵常数、线胀系数等参数，选择金和银作保护层。金的热导率、电导率高，比热容高，抗氧化，晶体点阵和热膨胀系数与底衬材料良好匹配，被称作“涂层导体”，沉积在 Ni 基体上。金保护层的用量约为 0.2 g/m 超导带。2000 年美国最大的超导材料工厂生产 BSCCO 丝 20 000 km/a。全球年需涂层金 77 t。

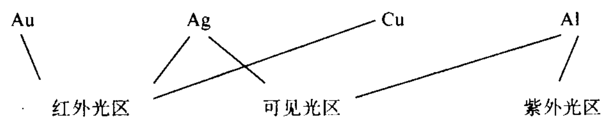
8.1.3 超导薄膜材料

超导薄膜一般比块状材料具有更好的超导性能，采用薄膜技术制备。如用蒸发（电阻或电子束加热）、溅射或 CVD 技术制备的 Nb、NbN、Nb_3Ge 薄膜其临界磁场高于块状材料；用溅射、激光或溶胶-凝胶（Sol-Gel）技术在 Ni 基底表面沉积的 YBCO 膜，其 T_c = 87.5 K，$J_c = 7.1\times10^4$ A/cm^2（OT，77 K）；用溅射方法制备的 ϕ75 mmYBCO 薄膜 $T_c \geq 90$ K，$J_c \geq 2.5\times10^6$ A/cm^2（77 K）。Au/Cr、Au/Ge 等贵金属多层膜也表现出超导电性。超导薄膜目前已用于以超导量子干涉器为代表的超导器件和无源、有源微波器件中。在蓝宝石、钛酸锶基体上沉积的 YBCO 膜，电流密度 $J_c > 10^6$ A·cm^{-2}，用于高温超导量子干涉器件故障电流限制 SQUIDS Fault Current Limiter（FCL）电子器件。YBCO 用于移动电话网站窄带宽过滤器，超导量子干涉仪中用于地质勘探传感器微弱信号的放大和探测，医学上记录大脑活动，工业上无损测试（NDT）。在电子工业中，作键合丝和触点。

8.2 建筑物用贵金属节能材料

目前，我国建筑业使用能耗约占总能耗的 12%，建筑节能是建设科技的重点工作之一。墙体材料、门窗材料和屋面材料是保证实现建筑节能目标的三要素，而门窗散热量为建筑物总散热量的 60%，因而，节能门窗材料的研究开发尤为重要，吸热玻璃和反射玻璃均可作为节能门窗玻璃材料。

贵金属 Ag、Au 和有色金属 Al、Cu 薄膜是宽带高反射薄膜，其光谱反射特性为：



在玻璃表面沉积 Ag、Au 薄膜制作的门窗，由于 Ag 膜对阳光的反射率 ε = 92%，以及 Ag 和 Au 能反射部分红外辐射可以减少热量经门窗的流动，从而减少室内空调所需能耗，其作用在采暖区和热带地区十分突出，在美国已获得实用。镀 Ag 玻璃还可用于轿车作窗玻璃，减少车内空调能耗。

编写：张永俐（昆明贵金属研究所）

第 13 章　贵金属饰品材料

1　贵金属饰品材料的概况

贵金属，尤其是金、银与铂，具有美丽的色泽、高化学稳定性和高的保值增值作用，自古就是天然饰品与装饰材料。

金银作为饰品材料的历史可以追溯到人类文明的启蒙时代，世界上各个地区与各民族的先民们都制作了大量华美的金器与银器，成为世界灿烂文明的一个组成部分。在公元前5000～6000年自人类发现黄金与白银始，人们就认识了它们的美学属性和极好的延展性，并将其锤成薄片用作首饰与装饰品。在公元前4000年，中国、埃及、印度、小亚细亚等地发展成为文明中心地区，金银饰品从原始阶段发展到新的制作阶段。这时已发明了金、银的熔铸与压延技术，并可制造华丽饰品与浮雕装饰。随后，金、银制品与饰品逐渐由自然金属发展为合金。约在公元前1300年，今秘鲁北部的奇穆（Chimu）帝国使用了Au－70%Cu（质量分数）的红色合金。公元前862年，吕底亚（Lydia）使用Au－27%Ag（质量分数）绿色合金制作硬币，币上有凸起的浮雕图案。我国近代发掘与出土了大量历代制造的金器与银器，其数量之多及造型与制造之精美堪称世界之最。大体来说，我国在夏商时代已掌握了制备金箔与银器技术；春秋时代掌握了包金镶银技能；战国时代发明了“错金银”镶嵌工艺和“鎏金”技术；汉代之后金银器制作日渐发达，至唐代达到繁荣时期；宋代的金银器制作有了进一步发展而且走向商品化；明清代金银器制作工艺虽无大的创新，但制作技术却更为精湛，有不少出类拔萃的代表作品，另一方面，民间金银制品及制作得到了普及，金银器商品化进一步发展。纵观这一历史过程可以看出，金银器制作自古就是一门独立的工艺与技术门类，并大体经历了原始制作阶段、宫廷作坊阶段与商品化阶段。金银作为饰品材料大体可分为经典首饰（戒指、耳环、项链、手镯等），生活用品（餐具、茶具、刀具、表壳、眼镜架等），各种摆饰、装饰器件与工艺品，宗教法器和供养器等。

铂族金属的发现与命名时间虽较金银为晚，但它们被用作装饰材料的历史却同样悠久。公元前7世纪，古埃及人就在金银盒的图案间镶嵌天然铂条作为饰物。在哥仑布发现美洲之前，厄瓜多尔和哥伦比亚的土著印地安人就已用天然铂或铂与金、钯、铑、铱的天然合金制作精巧的耳、鼻、唇饰物。18世纪，法国国王路易十六称铂金为“惟一与国王称号相匹配的贵金属”。19世纪，俄国曾采用富Ag的Ag-Pt合金和含4%（Au、Cu、Rh、Ag、Fe）的富Pt合金制作首饰品，著名首饰设计大师彼德．卡尔．法贝尔格（Peter Carl Faberge'）利用铂合金设计和制造了许多精美的首饰品和工艺品。

在现代商品社会，贵金属饰品材料得到空前发展，各类贵金属饰品已成为人类生活与文明的组成部分之一。现在，黄金、白银和铂金的主要应用领域仍是首饰业。近年在世界范围内，每年用于首饰业的黄金量达约3 200 t，白银量约在8 000～8 900 t以内，分别占世界制造业黄金年总用量80%和银年总用量约32%左右。2002年，世界铂饰品销售88 t，比2001年增长9%。近年，我国黄金首饰年消费量达约200 t，超过我国黄金产量；银饰品消费量约250 t，占我国银年消费总量约18%。2002年，我国铂饰品销售46 t，比2001年增长14%，占世界铂饰品年销售总量52%。我国已成为铂饰品销售大国。

从古至今，贵金属饰品材料也在不断的发展，总的趋势是从纯金属到合金，从天然材料到人造材料。现在，贵金属饰品与装饰材料品种非常丰富，新材料也不断出现。本章仅从材料学的角度总结当今常用的贵金属饰品材料及其冶金学。

2　贵金属饰品材料的特性

2.1　贵金属饰品材料的一般特性

珠宝饰品是由贵金属和宝石或其他具有美学价值的稳定材料制作的用于人与其环境装饰的艺术品。作为珠宝饰品主体或载体的贵金属具有如下一些基本特性：①具有美丽、明亮、稳定和协调的颜色；②具有高的耐腐蚀性和化学稳定性，不含对人体有害元素；③通过合金化或其他手段可获得足够高的硬度，从而耐摩擦和抗磨损；④具有足够高的强度，可保持饰品经久不变形和适于镶嵌宝石；⑤具有良好的工艺性能，包括良好的铸造性、加工性和焊接性。在这些性能中，最重要的当属光学性能与化学稳定性。

2.2　贵金属的化学稳定性

在自然环境和一般腐蚀介质中，金与铂族金属具有极高的化学稳定性，耐腐蚀，抗氧化，永远保持其天然颜色与光泽。在干燥与纯净的大气中，银不腐蚀不变色，银在加热时也不氧化，银只是在含硫、卤素和盐雾的气氛中才会变色与晦暗。关于贵金属化学稳定性的细节参见本篇第2～第6章。

2.3　贵金属的颜色

金属的颜色取决于它们对可见光谱的反射率。图12.13-1显示了贵金属对可见光的反射率。Ag对可见光全波段的反射率高达91%以上，它显示明亮的白色（“银白色”）。Au对可见光的黄光波段反射率很高，它显示黄色（“金黄色”）。铂族金属对可见光全波段都有高的反射率，其中Rh的反射率高达80%以上，仅次于Ag和Au，显示银白色。Pt的反射率69%，也显示类银白色。Pd的反射率57%，显示灰白色。其余如Ir显示白色，Ru和Os显示蓝白色。

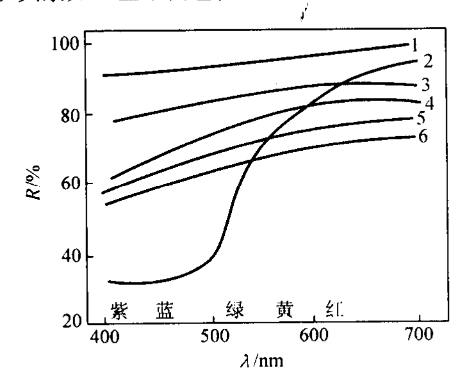


图12.13-1　贵金属对可见光的反射率 *R*

1—Ag；2—Au；3—镀Rh；4—Ir；5—Pt；6—Pd

好的天然美学属性、高的化学稳定性和好的保值增值特性，是贵金属作为饰品与装饰材料最重要的性质。

3 贵金属饰品的成色与检验

3.1 饰品的成色

贵金属饰品的成色是指其中贵金属的含量。按国际惯例，饰品成色一般只表示贵金属含量，而对其他技术成分则往往不予公示。贵金属成色都以质量分数表示，因而在本章中除特别注明外，合金成色与含量均为质量分数。贵金属成色有不同表示方式，常见的有如下几种。

1) 百分比法 即以百分质量分数表示饰品中贵金属含量，如90%Au（Ag、Pt）即表示饰品中Au、Ag或Pt质量分数为90%。这是最常用的成色表示法。

2) 千分比法 即以千分质量分数表示饰品中贵金属含量，常以“9999”或“999”等数字表示，故又称为数字法。如“9999Au”（四九金）即99.99%Au，“999Au”即99.9%Au，“9995Au”即99.95%Au等。

3) 开金法 开金（K金）一词来源于英文词“Carat”，原用于表示宝石的重量单位，称“克拉”，1克拉等于0.2克。后用于金饰品作为成色单位符号，以24K = 100%Au，则1KAu = 4.1666%Au。这样，以K作黄金成色单位可将金饰品按其金含量从高到低分为24K、22K、18K、14K、10K、9K、8K等不同纯度标准。虽然理论上24K金应含100%Au，但实际上不可能有100%纯Au。表12.13-1示出了不同国家与地区24K金纯度标准。

表 12.13-1 不同国家与地区 24K 金纯度标准（质量分数）

地区	俄罗斯、日本	英国	南非	中国		
				国家标准	香港、澳门	传统习惯
金含量/%	99.99	99.5	99.6	99.99	>95.84	99.6

4) 谓称法 我国1990年8月开始实施的金银纯度标准规定，我国黄金饰品纯度标准定为“足金”、“千足金”和“纯金”三档，其Au含量千分数分别不小于“990”、“999”和“999.9”。中国人民银行公布黄金价格时，也相应将其分为“足金价”、“千足金价”和“纯金价”三档。

5) 成色法 我国民间常以成色称谓黄金饰品，即以10%纯金为1成，10%成（即1%纯金）为1色，10%色（即0.1%纯金）为1点。“八成金”即表示含80%Au。这种成色法现在已很少使用。

我国金饰品市场上常使用多种成色标准。表12.13-2列出了我国开金首饰成色的国家标准，它与国际标准化组织（ISO）推荐的开金成色标准相同。

表 12.13-2 我国开金饰品成色的最低 Au 含量（质量分数）（摘自 GB11887—2002） /%

24K	22K	21K	20K	18K	14K	12K	10K	9K	8K
99.99	91.67	87.5	83.3	75.0	58.5	50.0	41.7	37.5	33.3

基于不同的历史渊源，不同地区与民族对饰品成色有不同的要求。足金饰品历来深受中华民族的喜爱，近年来18K金饰品也赢得青睐。印度与阿拉伯国家则流行22K和21K饰品。俄罗斯则偏爱18K、14K和9K金黄金饰品。意大利与法国基本上采用18K金，德国与英国原以8K和9KAu为主，高K金所占份额较少，但现在欧共体内部已逐渐废除8K金标准，转而采用14和18K金。美国饰品金以14K和18K为主，同时规定饰品用金最低成色为10K（41.6%Au）。

3.2 饰品品质检验

贵金属饰品在销售之前必须接受（纯度）检验，并打上标记以保证饰品贵金属纯度。这种检验制度起源于英国。

在英国，所有贵金属制品在完成时必须打上制造者与纯度印记，然后送到伦敦金匠协会或其他授权机构进行品质检验，合格制品再打上检验印记和年月时间，不合格制品予以销毁。其他许多国家也建立了类似检验制度。美国没有特别的政府机构作贵金属制品纯度检查，但销售不符合标准的制品违法并课以重罚。

4 金与金合金饰品材料

4.1 纯金

按GB11887—2002标准，纯Au包括足金、千足金和24K金，其Au含量必须高于99%（质量分数）。纯金饰品具有美丽灿烂的金黄色泽和保值增值作用，深受东方人喜爱。我国人民自古以来就有佩戴和收藏纯金饰品的喜好和习惯。但因纯金饰品硬度低，一般不能镶嵌宝石，只能作项链、天元戒、耳环和某些摆饰品。

为了克服普通纯金饰品硬度不足的缺点，近年来发展了一系列微合金化高强度纯金，即在纯Au中引入0.000 1%～0.01%（质量分数）的微量强化元素，使之既保持24K金的纯度与色泽，同时又具有比普通纯Au更高的强度性质。常用的微合金化元素主要包括碱金属与碱土金属（Li、K、Be、Mg、Ca、Sr等）、稀土金属（La、Ce、Gd、Y等）、简单金属（Al、Cu等）、类金属（Si、B）和某些过渡金属（Co、Zr、Pt等）。这些微量元素相互组合加入纯Au中构成了品种繁多的高强度24KAu。表12.13-3列出了某些微合金化强化的纯Au、普通纯Au（99.99%Au）和18K金合金的力学性能，其中高强度纯Au的强度达到18K黄色Au合金的约80%，是普通纯Au的近3～3.5倍，硬度也接近普通纯金的2倍。如以80HV作为饰品可接受的耐磨性的最低硬度标准，高强度纯Au则已超过这个标准，而普通纯Au尚未达到这个标准。由图12.13-2可见，在80℃时效700 h，高强度纯Au的硬度仍保持不变，而普通纯Au时效50 h明显软化。显然，高强度纯金比普通纯金具有更高的力学性能和耐磨性，可用来制作各种饰品，也用于镶嵌宝石与钻石。某些商用高强度微合金化纯金的性能列于表12.13-3。

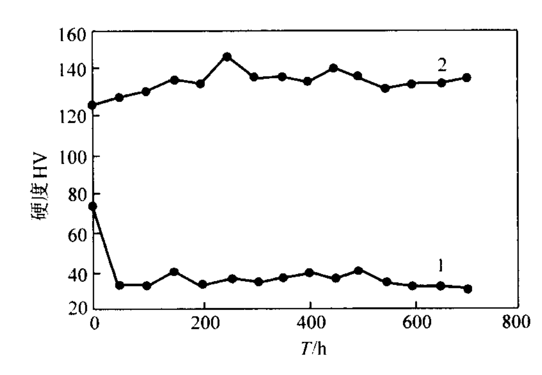


图 12.13-2 纯 Au 的时效硬化曲线
1—高强度纯Au；2—普通4N纯Au（时效条件：80℃/700 h）

4.2 彩色开金合金

彩色开金合金是指除白色开金合金以外的所有颜色的金合金。传统的彩色开金合金主要有Au-Ag-Cu和Au-Ag-Cu-Zn合金，现代又发展了许多新彩色合金。

表 12.13-3　某些商用高强度纯金的性能（Au 纯度：质量分数）

材料	Au 纯度/%	硬度 HV			强度/MPa		制作公司
		退火态	冷加工	时效态	退火态	冷加工	
高强度纯金	99.9	55	123	—	420	500	Mitsubishi，日本
TH Au	99.9	35～40	95～100	—	—	—	Tokuriki Honten，日本
24K 硬 Au	99.5	32	100	131～142	—	—	Mintek，南非
UAE 24KAu	99.6 99.8	33 62	87 118	— —	— —	— —	Uno-A-Erre，意大利
DiAurum Au	99.7	60①	95	—	—	—	Titan，英国
"3O" 纯金	99.7	63	106	145～176	—	—	Three O Co.，日本
普通纯金	99.99	30	60	—	120	185	
18KAu 合金	75.0	150	190～225	230	500	770	

① 铸态硬度。

4.2.1　Au-Ag-Cu（-Zn）彩色开金合金

（1）Au-Ag-Cu 开金合金的结构

Au-Ag-Cu 合金的结构与合金成分中 Ag/Cu 比例有关。根据 18K、14K 和 10K 合金准二元截面相图，定义成分参数 $Ag' = [(w_{Ag})/(w_{Ag} + w_{Cu})] \times 100$，这里，$w_{Ag}$和 w_{Cu}为 Au-Ag-Cu 合金中 Ag 和 Cu 的质量分数。按 Ag′值，18K、14K 和 10K 合金的结构特征示于表 12.13-4。

表 12.13-4　Au-Ag-Cu 开金合金的结构特征

K 金	参数 Ag′	结构特征
18K	0～20	高温为单相固溶体，低温出现 AuCu 有序相和有序化强化，硬度高
	20～75	高温为单相固溶体，低温出现相分解和时效硬化，具有中等硬度
	75～100	单相固溶体，非时效硬化型合金，硬度低，容易加工
14K	0～10， 90～100	单相固溶体，非时效硬化型合金，硬度低，容易加工
	10～25， 75～90	高温为单相固溶体，低温出现相分解，时效硬化型合金，硬度较高，属常用合金
	25～75	高温为单相固溶体，中温时效出现相分解，低温时效出现调幅分解，时效硬化型合金，硬度很高，呈脆性，难加工
10K	0～5， 95～100	单相固溶体，非时效硬化型合金，硬度低，容易加工
	5～25， 75～95	高温为单相固溶体，低温出现相分解，时效硬化效应明显，硬度高，属常用合金
	25～75	高温固溶体区很窄，低温出现相分解，热处理难度大，硬度高，难加工

在 Au-Ag-Cu-Zn 四元合金中，Zn 含量低于 2%（质量分数）时，合金为固溶体；Zn 含量达到 15%（质量分数）之内时，Zn 添加剂减小固态不混溶两相区的体积，使 18K、14K 和 10K 三个开金合金的两相区变窄和变矮，也影响 Au-Cu 有序化，因而影响合金的时效特性。在退火态与时效态，含 Zn 的开金合金比相应的 Au-Ag-Cu 开金合金都更软和更容易加工。Zn 对 Au-Ag-Cu 合金还有脱氧作用，适量 Zn 可改善合金的铸造性和可加工性。

（2）Au-Ag-Cu 开金合金的颜色

Ag、Cu 合金元素加入 Au 中，可以改变 Au 的颜色。Au 呈黄色最终是由于电子从 d 带到未填充导带的跃迁并恰好在 2.3 eV 能量处产生强烈吸附，其高反射率正好覆盖可见光的黄光波段。Ag 与 Au 有相似电子结构，虽然在 Au-Ag 合金中能带结构不变，但由于 Ag 的电子跃迁到导带需要更高能量，在 Au-Ag 合金中 d 能带与费米能级之间的能隙则随着 Ag 含量增高而连续增大，高反射率逐渐向高能量光波段迁移，这使含 Ag 合金不仅反射可见光谱的红光与黄光，而且也逐渐反射绿光、蓝光和紫光。因此，随着 Ag 含量增高，Au-Ag 合金的颜色逐渐由 Au 的黄色改变为绿色，当合金含 Ag 量高于摩尔分数 70%（质量分数 56%）时，合金呈白色。Cu 的电子结构也与 Au 相似，但其电子跃迁能（2.1 eV）稍低于 Au（2.3 eV）。在 Au-Cu 合金中，随着 Cu 含量增高，合金的光吸收波段逐渐向 Cu 的吸收波段靠近，使合金的颜色由黄色逐渐转变为玫瑰色直至红色。

基于 Ag 和 Cu 对 Au 颜色的影响，Au-Ag-Cu 合金的颜色与成分的关系显示于图 12.13-3。取决于合金中 Cu 和 Ag 的不同含量，富 Au 合金可以呈现黄色、红色、淡红、淡黄、绿黄等色。图 12.13-4 显示了 18K 和 14K 合金的颜色与成分的关系。对 14K 合金，随着 Cu 含量增加，合金颜色由暗绿色经浅绿、浅绿黄、暗黄、黄、粉红、红、桔红转变到铜红色。18K 合金的颜色亦有类似的变化过程。

在 Au-Ag-Cu 合金中添加 15%（质量分数）以下 Zn 可改变富 Cu 合金颜色由红色变为淡红黄色或深黄色，高浓度 Zn

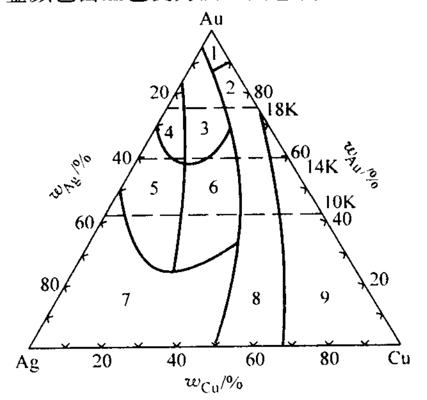


图 12.13-3　Au-Ag-Cu 合金的颜色区域图

1—红黄；2—红；3—黄；4—绿黄；5—淡绿黄；6—淡黄；7—白；8—淡红；9—铜红

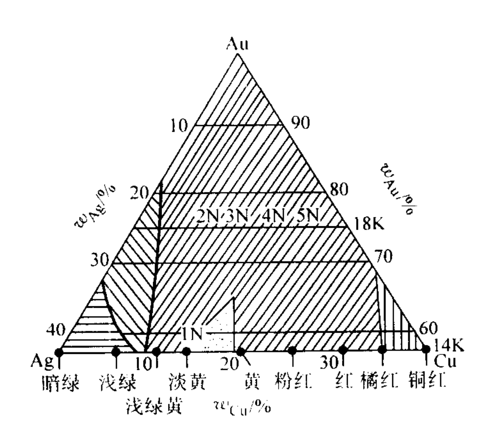


图 12.13-4 18K 与 14K 合金的颜色与成分的关系

也常用于制作白色开金合金。含 Zn 合金的颜色指数 = Cu/（Ag + Zn)。在 Au-Cu 或 Au-Ag-Cu 合金中添加少量（质量分数≤4%）Cd 可制备 18K 绿色合金。

(3) Au-Ag-Cu 合金的色度坐标与色泽标准

1) 色度坐标　为了对颜色进行精确统一度量以消除观察者的误差，1976 年国际照明委员会（CIE）采用了 CIELAB 色度参比坐标体系，这也是现在国际公认的色度测量系统，并成为美国测试与材料学会关于色度与形貌标准的一部分。这个体系采用 a^*、b^* 和 L^* 三个坐标，其中 a^* 表示颜色的红色（正值）和绿色（负值）的强度，并定义 a^* 100 为全红色，a^* −100 为全绿色；b^* 用于度量颜色的黄色（正值）与蓝色（负值）的强度，并定义 b^* 100 为全黄色，b^* −100 为全蓝色；L^* 表示颜色的亮度，L^* 0 表示试样无反射，L^* 100 表示全反射。合金的色度（DE^*）可以用两种颜色的差别表示，即 $DE^* = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$。将实际合金与标准合金的 DE^* 值比较，可直接观察到颜色差别。根据 CIELAB 体系制作的色度参比盒包括 14 个开金（其中 5 个 18K、5 个 14K 和 4 个 10K）合金参比样品，其中 Au、Ag、Cu 和 14K 合金的色度参数列于表 12.13-5。

表 12.13-5 Au、Ag、Cu 与 14KAu 合金色度坐标

合金	颜色	a^*	b^*	L^*
Au	黄色	4.8	34.3	84.0
Ag	白色	−0.7	5.3	95.8
Cu	红色	11.8	14.3	84.0
14KAu-Ag-Cu 合金	红色	>3.5	15.0～23.0	—
	黄色	−1.0～3.5	18.5～23.0	—
	绿色	−1.0～−5.5	17.0～23.0	—
	蓝色	−1.0～1.0	<12.0	—

2) 色泽标准　色度坐标可以精确地测量饰品的颜色并在坐标系中标示出来，显示了严格的科学性。为了采用更简单的方法确定饰品的颜色，许多国家制定了颜色标准，并用相应的标准色板作对比。瑞士、法国和德国先后制定了 18K 金合金颜色标准 2N、3N、4N 和 5N，后来德国又增补了 3 个 14K 金合金的颜色标准 0N、1N 和 8N。在图 12.13-4 中 14K 和 18K 线上的 1N～5N 就是这些国家采用的颜色标准代号，其色泽标准与成分关系列于表 12.13-6。

(4) 商用 Au-Ag-Cu 彩色开金合金

Au-Ag-Cu 系彩色开金合金通常包括 22K、21K、20K、18K、16K、14K、12K、10K、9K 和 8K 合金，其中最常用的是 22K、18K、14K、10K 和 9K 等。

表 12.13-6 饰品金合金色泽标准

色泽代码①	K数	瑞士国际名称	颜色	合金成分（质量分数）/%				
				Au	Ag	Cu	Ni	Zn
0N	14	Green-yellow	绿黄	58.5	34	7.5		
1N	14	Pale-yellow	浅黄	58.5	26.0	15.5		
2N	18	Light-yellow	淡黄	75.0	16.0	9.0		
3N	18	Yellow	黄	75.0	12.5	12.5		
4N	18	Pink	粉红	75.0	9.0	16.0		
5N	18	Red	红	75.0	4.5	20.5		
8N	14	White	白	59.0		24.0	10.0	7.0

① 1N～5N 标准多用于瑞士、德国和法国；0N 和 8N 标准多用于德国和法国。

1) 22K 合金　1527 年英国使用含 91.66% Au（质量分数）的 22K 合金制备金币，1560 年被接受制作首饰和其他饰品，至今仍被用来制作婚戒。22K 合金通常含 22 份 Au、1.5 份 Cu 和 0.5 份 Ag，它提供了颜色和硬度的最佳结合。随着合金中 Cu 含量增加，其硬度和抗拉强度增大，但伸长率降低。传统的 22K 合金退火态硬度约 50HV，75% 冷变形合金的硬度约 120～150HV，无时效硬化效应。南非 Mintek 公司开发的微合金化强化 22KAu 合金退火态、冷变形态和时效态硬度可分别达到 95HV、175HV 和 275HV，时效硬度接近 18KAu 合金。

2) 21K 合金　21K 合金含 87.5% Au（质量分数），其余为 Ag 和 Cu。这类合金具有较好加工硬化效应，但无明显时效硬化效应。

3) 20K 合金　1783 年，爱尔兰确定 20K 合金为法定标准 Au 纯度，并沿用至今。随 Cu 含量增大，合金的力学性能增加，但无明显时效硬化效应。

4) 18K 合金　1482 年英国制备 18KAu 合金并确定为法定标准 Au 纯度。现在，18K 合金饰品在英国已较少使用，但在世界范围内却广泛被使用。18K 合金含 75% Au（质量分数）。当 Cu 含量在 15%～25%（质量分数）以内时，合金的硬度、抗拉强度和伸长率可达到最高值，并具有明显时效硬化效应（见图 12.13-5）。

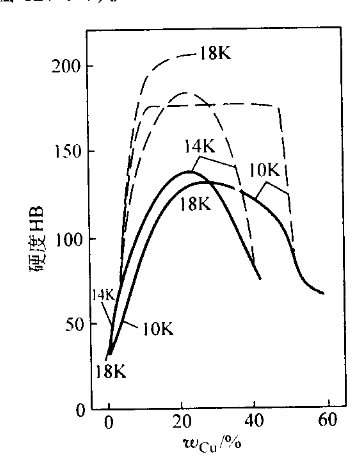


图 12.13-5 10K、14K 和 18KAu-Ag-Cu 合金时效硬化

实线为固溶处理；虚线为 300℃时效

5) 16K 合金　16K 合金在欧洲和美国使用，但不是法定纯度。这类合金具有非常漂亮的颜色及满意的硬度与韧性，可与 18K 合金相媲美。

6) 14K 合金　1932 年在英国确定为法定 Au 纯度的品牌

合金。14K合金具有明显时效硬化效应（见图12.13-5），并随着Cu含量增加，时效硬化效应增大，在含22%Cu（质量分数）的固溶处理的合金上时效硬度可达到峰值，但Cu含量进一步增大，时效硬化效应减小。由于14K合金比18K合金更便宜，因而在欧洲和美国它被广泛地用来制作首饰和装饰品如表壳、眼镜架、笔尖等。

7）12K合金　1854年在英国被确定为法定Au纯度的品牌合金，但于1932年被废止。

8）10K合金　10K合金也具有时效硬化效应，在含约10%~50%Cu（质量分数）的合金上可获得稳定的时效硬化效应（见图12.13-5）。10K合金的韧性和可加工性优于18K合金，但颜色与耐蚀性不如18K合金。它在英国不属法定纯度，但在美国被广泛地用来制作较廉价的首饰。

9）9K合金　1854年在英国被确定为法定纯度品牌，用于制作廉价首饰制品。因合金中Au含量仅约1/3强，它的颜色与耐蚀性都较差，合金的延性与韧性对成分的变化很敏感。

在Au-Ag-Cu开金合金中，Au含量保证饰品的纯度（K数）和品质。对于一定Au含量开金合金，通过调节Ag与Cu的比例，可获得具有不同力学性能与颜色的各种开金。其中，富含Ag的合金偏向绿色和绿黄色，富含Cu的合金偏向粉红色和红色；随着Ag:Cu比例中Cu含量增大，合金的颜色变化趋势一般是绿黄—淡黄—黄—粉红—红色，这为颜色开金合金提供了丰富的色彩。表12.13-7示出了某些商品化的Au-Ag-Cu系颜色开金合金，表12.13-8列出了表12.13-7中某些标准合金的力学性能的技术数据，它们是依据相应的ISO标准、瑞士NIHS标准、德国DIN标准和法国CETEHOR标准制定的，并由国际黄金公司、德古萨（Degussa）公司、江森·马赛（Johnson Matthey）公司、瑞士SA金属公司、德国贵金属和金属化学研究所等单位分别测定的，在首饰制品制造中广泛应用。表12.13-9列出了俄罗斯的颜色开金合金的成分与性能，这些合金的特点是含有少量的简单金属添加剂。

表12.13-7　Au-Ag-Cu系颜色开金合金的某些商品合金

K数	牌号	成分(质量分数)/10^{-3}	熔点/℃	密度/$g\cdot cm^{-3}$	颜色
22	22LS	917Au-32Ag-51Cu	964~982	17.8	暗黄
22	22LS	917Au-55Ag-28Cu	995~1021	17.8	黄
22	—	917Au-62-Ag-21Cu	—	—	黄
22	—	917Au-83Ag	—	—	淡黄
22	—	917Au-83Cu	—	—	粉红
21	—	875Au-45Ag-80Cu	940~964	16.8	黄(3N)
21	—	875Au-17.5-Ag107.5Cu	928~952	16.8	粉红(4N)
21	—	875Au-125Cu	926~940	16.7	红(5N)
20	—	833Au-125Ag-42Cu	—	—	淡绿黄

续表12.13-7

K数	牌号	成分(质量分数)/10^{-3}	熔点/℃	密度/$g\cdot cm^{-3}$	颜色
20	—	833Au-80Ag-87Cu	—	—	黄
20	—	833Au-67Ag-100Cu	—	—	黄
20	—	833Au-42Ag-125Cu	—	—	粉红
18	—	750Au-220Ag-30Cu	990~1025	15.8	淡绿黄
18	750Y-3	750Au-125Ag-125Cu	850~890	15.4	黄(3N)
18	750Y-2	750Au-160Ag-90Cu	895~920	15.6	淡黄(2N)
18	750Y-4	750Au-90Ag-160Cu	880~885	15.3	粉红(4N)
18	Au750S	750Au-45Ag-205Cu	890~895	15.15	红(5N)
18	—	750Au-83Ag-167Cu	882~893	15.4	微红黄
18	—	750Au-35Ag-215Cu	880~902	15.0	橘红
18	—	750Au-250Cu	890~898	14.8	红
14	—	585Au-356Ag-59Cu	940~980	14.0	淡绿
14	—	585Au-340Ag-75Cu	—	—	绿黄(0N)
14	Au585S	585Au-265Ag-150Cu	830~850	13.65	淡黄(1N)
14	Au585S	585Au-205Ag-210Cu	830~835	13.65	黄
14	Au585S	585Au-90Ag-325Cu	850~885	13.30	红
14	585/100	585Au-100Ag-315(CuZn)	810~880	13.25	粉红
14	585/300	585Au-300Ag-115Cu	820~850	14.05	黄
12	—	500Au-333Ag-167Cu	—	—	淡绿黄
12	—	500Au-250Ag-250Cu	—	—	黄
10	—	417Au-470Ag-113Cu	—	—	淡绿黄
10	—	417Au-230Ag-353Cu	—	—	淡黄
10	—	417Au-350Ag-233Cu	—	—	淡黄
10	—	417Au-116.6Ag-466.4Cu	—	—	粉红
10	—	417Au-100Ag-463Cu-20Zn	—	—	粉红
9	—	375Au-490Ag-135Cu	—	—	淡绿黄
9	375DF	375Au-100Ag-450Cu-75Zn	870~920	11.1	黄
9	—	375Au-400Ag-155Cu-70Zn	—	—	淡黄
9	—	375Au-75Ag-550Cu	—	—	粉红
9	—	375Au-30Ag-595Cu	—	—	红
8	—	333Au-533Ag-134Cu	780~866	12.0	淡绿
8	—	333Au-334Ag-333Cu	779~823	11.5	亮黄
8	—	333Au-120Ag-470Cu-62Cd-15Zn	777~790	10.9	桔黄

表12.13-8　某些标准颜色开金合金的力学性能技术数据

合金①②	22K LS暗黄	22K LS黄	21K 3N黄	21K 4N粉红	21K 5N红	750 Y3	750 Y2	750 Y4	750S	585 300
硬度HV　铸态	65	80	96	108	121	170	135	200	270	147
退火态	52	70	100	116	123	150	135	160	165	150
20%加工	100	120	176	194	180	190	170	200	200	226
75%加工	138	165	194	219	214	225	270	240	240	252
时效态	—	—	—	—	—	235	170	285	325	247

续表 12.13-8

合金①②	22K LS暗黄	22K LS黄	21K 3N黄	21K 4N粉红	21K 5N红	750 Y3	750 Y2	750 Y4	750S	585/300
σ_b/MPa 退火态	220	275	363	359	396	520	500	550	550	590
20%加工	290	360	580	611	648	680	650	700	700	697
75%加工	440	500	688	740	748	900	800	920	950	932
时效态	—	—	—	—	—	950	550	850	950	767
$\sigma_{0.2}$/MPa 退火态	60	95	212	226	244	350	300	330	300	410
20%加工	210	270	559	576	622	500	550	550	550	647
75%加工	380	450	638	656	737	850	720	770	800	907
时效态	—	—	—	—	—	900	350	750	850	731
δ/% 退火态	27	30	37	37	38	40	35	40	40	17
20%加工	3	1.5	0.7	0.9	1.0	4	2.5	5	7	3
75%加工	0.5	1.0	0.6	0.6	0.5	1.5	1.5	2	1.5	0
时效态	—	—	—	—	—	40	35	7	4	1
埃里克森杯突试验	10.5 mm/9 kN	9.2 mm/9 kN	10.5 mm/11 kN	10.5 mm/11 kN	8.9 mm/10.5 kN	7 mm/9 kN	7 mm/8 kN	7 mm/9.5 kN	7 mm/10 kN	10.1 mm/27 kN

① 成分参见表 12.13-7。
② 22K 和 21K 合金无时效硬化效应，18K 和 14K 合金的时效硬化值是在退火态合金上经时效得到的。

表 12.13-9　俄罗斯的颜色开金合金的成分与性能①

K数	合金成分(质量分数)/10^{-3}	熔点/℃	密度/g·cm^{-3}	强度/MPa	硬度 HV
23	959Au-20Ag-21Cu	1 005 ~ 1 030	18.52	157	49
23	958Au-20Co-17.5Cu-4In-0.5Be	980 ~ 1 012	18.5	245	74
18	750Au-250Ag	1 028 ~ 1 038	15.9	186	—
18	750Au-150Ag-100Cu	900 ~ 920	15.2	390	—
18	750Au-150Ag-140Cu-6Co-4In	894 ~ 927	15.2	540	160
14	583Au-80Ag-337Cu	878 ~ 905	13.24	480	140
14	583Au-300Ag-117Cu	850 ~ 900	13.9	490	133
9	375Au-100Ag-487Cu-38Pd	780 ~ 950	11.55	440	142
9	375Au-30Ag-515Cu-20Pd-30Zn-30In	865 ~ 945	11.26	390	93
9	375Au-30Ag-520Cu-25Pd-5Co-20Zn-20In-5Ge	900 ~ 965	11.35	390	93

① 强度和硬度值是变形和退火后的数值。

4.2.2 Au-Ti 合金

富 Au 的 Au-Ti 合金的结构与性质参见第 3 章。用作饰品材料的 Au-Ti 合金可含 1.0% ~ 1.4%Ti（质量分数），一般常用 Au-1%Ti，相当于 23.76K 合金，按千分质量分数为 990Au-10Ti 合金，俗称 990Au 或 990Au－Ti。该合金呈黄色（其色度接近纯 Au），密度 19 g/cm^3，熔点 1 090℃ ± 10℃，化学性能稳定，在正常环境中不变晦暗，但易与 O_2、N_2 反应使之变色与腐蚀。990Au-10Ti 属时效强化型合金，其主要力学性能见表 12.13-10。

表 12.13-10　Au-1%Ti 合金强度性质

性质	退火态	冷加工态	时效态①
硬度 HV	70	120	170 ~ 240
屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	90	300	360 ~ 660
抗拉强度 σ_b/MPa	280	340	500 ~ 740
伸长率 δ/%	40	2 ~ 8	2 ~ 20

① 时效处理：500℃/1 h，时效硬化值取决于合金在时效前的状态，即退火态或冷加工态。

4.2.3 Au-Al（In、Ga）合金

1）蓝色 Au 合金　$AuIn_2$ 和 $AuGa_2$ 化合物对光的反射率在可见光谱中段下降，然后向蓝光区上升，这使得 $AuIn_2$ 显示深蓝色，$AuGa_2$ 显示淡蓝色。$AuIn_2$ 化合物含 46% Au（质量分数），相当于 11K 合金；AuGa2 含 58.5% Au（质量分数），相当于 14K 合金（见表 12.13-11）。

2）紫色 Au 合金　$AuAl_2$ 化合物对可见光谱的红色和紫色两波段有高的反射率，因而呈带微红色的紫色。$AuAl_2$ 合金含 79% Au（质量分数），相当于 20K 合金，其紫色可保持到 15% Al（质量分数）（见表 12.13-11）。

$AuAl_2$、$AuGa_2$ 和 $AuIn_2$ 同属 CaF_2 型晶体结构，呈脆性。

表 12.13-11　某些彩色开金合金的成分与颜色

K	成分(质量分数)/%	颜色	K	成分(质量分数)/%	颜色
23.7K	Au-1Ti	黄色	18K	Au-25Co	黑色
20K	Au-20Al	紫色	14K	Au-41.5Ga	淡蓝色
18K	Au-25Fe	兰色	11K	Au-54In	深蓝色

4.2.4 斑斓闪烁“斯斑金”合金

某些 Au 合金具有马氏体或类马氏体相变，形成由精细孪晶叠成的片状马氏体或具有高位错密度的板条马氏体，并在表面产生浮突。在光线照射下，马氏体的结构特征及其表面浮突可以漫散地散射入射光线，在合金表面产生类似钻石的斑斓闪烁的光彩，具有极好的观赏价值与装饰效果。采用

不同热处理工艺可得到不同马氏体结构，其闪烁花纹各具特色，尤如其“指纹”一样。这类合金称为“Spangold”，即闪烁光彩的金。为译其音和取其意，故译为“斯斑金”。这类合金构成了金合金饰品材料中一个新的家族。某些商用斯斑金合金及其性能列于表12.13-12。

表12.13-12　某些商用斯斑金合金的性能

合金(质量分数)/%	K数	熔点/℃	密度/g·cm⁻³	硬度HV	颜色
Au-3Al	23	550~600	16.8	220	黄色
Au-19Cu-5Al	18	~765	13.0	200	黄色(3N)
Au-18Cu-6Al	18	~765	12.9	260	粉红

1）23KAu-Al斯斑合金　23KAu-3%Al（质量分数）合金在高温为体心立方β相，快速凝固或固态淬火时转变为体心四方β′相。未经腐蚀的β′合金的颜色非常接近990Au，即接近纯Au的色调。经抛光与轻度腐蚀后，合金的主色仍为黄色，但闪烁着白、红与兰光，呈现斑斓闪烁效果。Au-3%Al合金熔点介于550~600℃，具有优良填充性与铸造性能。该合金的密度为16.8 g/cm³，比相同Au含量的其他开金更轻，制作传统尺寸的饰品更舒适。该合金的硬度高达220HV，高于22K标准合金，因而具有高耐磨性。该合金还具有较好的抗氧化与抗人工汗液腐蚀的能力。这些特性使23KAu-3%Al合金适于制作装饰材料，如耳环、表壳、表链等。

2）18KAu-Cu-Al斯斑合金　这个合金的斯斑效应主要取决于Au-25%Cu（质量分数，约Au-50%Cu摩尔分数）合金中的有序转变，它是一种类马氏体相变。有序化形成的层状孪晶亚结构是产生斯斑效应的结构基础。18KAu-25%Cu斯斑合金具有好颜色（黄色）和抗腐蚀性。在18KAu-Cu合金中添加少量Al，可以改善合金的有序结构和相转变温度，增大表面浮突从而增大“示斑”闪烁效果；添加Al还可以改变合金颜色，使之从黄色逐渐转变到紫色；添加Al也改善合金力学性能，合金硬度随之增高，可达200HV以上。典型的18KAu-Cu-Al合金有：①76Au-19Cu-5Al（质量分数）合金，呈黄色，接近3N18K黄色；②76Au-18Cu-6Al。这两个合金的Au含量稍高于标准18KAu合金，但其密度却远低于标准18KAu合金（15.5 g/cm³），这有利于制备大件饰品。因此18KAu-Cu-Al斯斑合金可制作手镯、匕首、表壳、表链、耳环、戒指、坠饰等。

4.3　白色开金合金

4.3.1　Au的漂白元素

Au呈黄色，欲使Au合金变成白色，必须向Au中添加漂白元素。许多添加元素都可以使Au漂白，其漂白能力与冶金学特性见表12.13-13。

表12.13-13　合金元素对Au的漂白能力与冶金学特性

续表12.13-13

元素	漂白能力	冶金特性
Ag	较好	改善加工性，高浓度增大晦暗倾向，用于低开金漂白
Co	弱	升高液相线，硬化合金，对皮肤有过敏反应，用量应<1.5%（质量分数）
Cr	好	升高固相线至1 100℃以上，13%Cr（质量分数）有优良漂白作用与效果
Fe	好	升高固相线，Fe含量超过10%（质量分数）损害加工性和耐蚀性
In，Sn	中等	含量<2%（质量分数）对颜色无影响，高含量降低合金硬度
Mn	好	强氧化物生成剂，10%（质量分数）以上Mn呈高活性，对应力腐蚀敏感
Nb	弱	升高液相线
Ni	好	低Ni漂白不足，高Ni使合金变硬并使皮肤过敏
Pd	非常好	提高合金熔点，价格高
Pt	非常好	作用与效果同Pd
Ta	弱	升高液相线，高活性使应用困难
Ti	弱	强氧化物生成剂，损害合金加工性
V	好	有毒性，高活性，使合金加工困难
Zn	中等	强挥发，<2%Zn（质量分数）改善合金铸造性，>6%Zn（质量分数）增大合金脆性

在具有好的漂白能力的元素中，Ag的抗晦暗力差，Fe、Mn易氧化，Pt价格太高，因此主要漂白剂是Ni和Pd，从而形成含Ni和含Pd两类白色合金以及后来发展的改进型白色合金。当向Au中添加Ni或Pd时使合金在更低能谱区产生吸附过程，导致合金在光谱的低能波段即红光区与黄光区的反射率明显降低，使得Au的黄色变淡和褪色。图12.13-6示出了Pd、Ni、和Fe添加剂对Au合金的黑-白色度坐标C和硬度HV的影响。参数C表示合金的黑-白度，C<9时合金显示白色，C<6合金显示极好的白色，C值越小，合金越白。由图12.13-6可见，Ni和Fe添加剂使Au合金产生灰白色（具有较高的C值），并对Au产生高的硬化与强化效果。与Ni和Fe相比较，Pd添加剂对Au具有极好漂白作用，产生纯白色（具有低的C值）和适中强化效果。

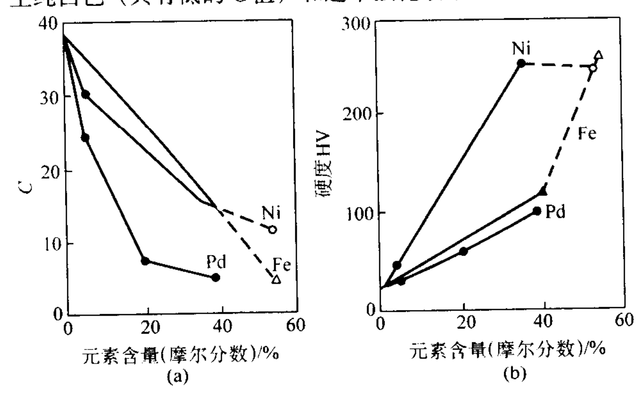


图12.13-6　Au-Pd、Au-Ni和Au-Fe合金的黑-白色度坐标C（a）和硬度HV（b）
实线：单相合金；虚线：两相合金

4.3.2　含Ni白色合金

典型含Ni白色合金有Au-Cu-Ni和Au-Cu-Ni-Zn合金，Ni是主要漂白组元。受Au-Ni合金相分解的影响，Au-Ni-Cu商用白色合金都处于两相区内。相分解增大了铸态合金硬度和淬脆性倾向，这使合金加工困难。添加Cu有利于减小淬脆性倾向和改善加工性，但高量Cu会影响Ni的增白效果并使合金颜色向淡黄或淡红色过渡。因此，Cu添加剂的上限以协调颜色和可加工性确定。Zn是含Ni白色合金的第二漂白元素，少量Zn添加剂（如<4%）还具有脱氧作用和改善熔模铸造的润湿性，但过量Zn会增大淬脆性。对于低K金合金，常添加Ag作漂白剂。基于颜色和综合性能考虑，商用Au-Ni-Cu白色合金的成分一般界定在图12.13-7中18K、14K和10K合金线上的粗黑线段内（该图中虚线则是由白色转变为黄色的分界线）。定义 $Cu' = w_{Cu}/(w_{Cu}+w_{Ni}) \times 100\%$，则18K、14K和10K合金的冶金学特性与Cu′的关系参见表

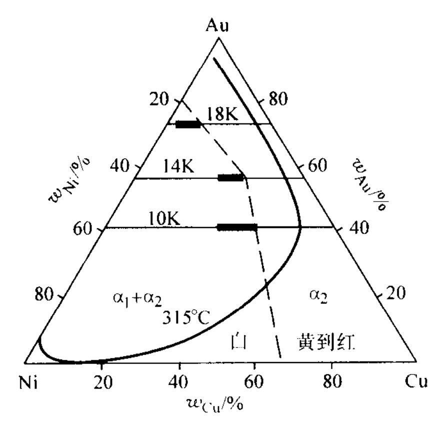


图 12.13-7　Au-Ni-Cu 合金颜色与成分关系

12.13-14，其中 A 合金处在图 12.13-7 相应粗黑线段的左端，具有较低的 Cu′值，B、C 合金处在相应粗黑线段的右端，具有较高的 Cu′值。

表 12.13-14　18K、14K 和 10KAu-Ni-Cu-Zn 白色合金的组成与特性

合金①	Cu′含量	Zn 含量	特性
18KA	6～11	5～6	铸态、退火态、加工态、时效态都具高硬度
18KB	31～33	5～6	铸态、退火态、加工态是硬的，无沉淀硬化效应
14KA	50～54	9	铸态、退火态、加工态是硬的，无明显沉淀硬化
14KB	66～68	9	铸态、退火态、加工态相当硬，无沉淀硬化
14KC	66～68	6	铸态、退火态、加工态比 14KB 合金稍硬，无沉淀硬化
10KA	50～54	12	铸态、退火态、加工态是硬的，无明显沉淀硬化
10KB	66～68	12	铸态、退火态、加工态相当软，无沉淀硬化
10KC	66～68	9	铸态、退火态、加工态比 10KB 合金稍硬，无沉淀硬化

① A、B、C 合金处在图 12.13-7 中相应开金合金成分粗黑线的左、中、右端。

含 Ni 白色合金具有许多优点，如合金组元便宜，有利于降低合金成本；18K 合金具有与铂相匹配的白色和较好抗晦暗能力；液相线低于 1 100℃，适于熔模铸造等。它的缺点表现在：高 Ni 合金铸态硬度高，加工困难，并可使人体皮肤过敏；低 Ni 合金的颜色较差，淬脆倾向性大等。含 Ni 白色合金的颜色与抗蚀性可通过镀 Rh 得到改善。

4.3.3　含 Pd 白色合金

Pd 和 Ag 是 Au 的主要漂白元素，因此，另一类白色合金是 Au-Pd-Ag 合金。因三个二元系都是连续固溶体，该三元合金系也为连续固溶体。虽然在广泛的三元成分范围内合金液相线都超过 1 100℃，但液、固相间温度间隙很小，凝固时合金偏析很小。固体合金性能随成分平稳变化，具有适中硬度、优良延性与可加工性，无淬脆倾向。

Au-Pd-Ag 三元合金的颜色与成分的关系示于图 12.13-8。Pd 是主要漂白剂，百分之几的 Pd 就使 Au 转向白色，15%Pd 可使 Au 完全漂白。Ag 是次要漂白剂，它的加入可降低 Pd 含量和合金熔点。在 Au-Pd-Ag 三元系白色成分区内由粗黑

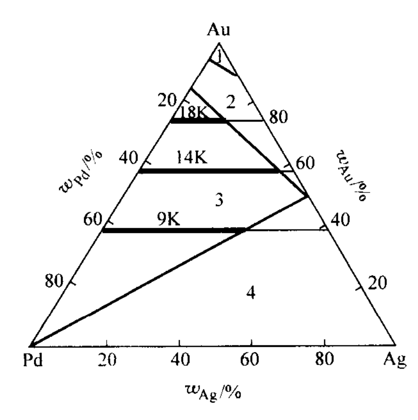


图 12.13-8　Au-Pd-Ag 合金颜色与成分关系
1—黄色；2—淡黄；3—白色；4—浅白色

色所代表的 18K、14K 和 10K 合金是常用商业合金，它们具有高的 Au + Pd 含量，因而有非常好的色泽与高的抗晦暗能力。

与含 Ni 白色合金比较，含 Pd 白色合金的优点明显，如与铂相匹配的优良色泽（无需镀铑），优良的抗腐蚀与加工性，适中硬度，好的结构与性能稳定性以及可循环使用等。它的缺点是合金组元价格较贵，液相线超过 1 100℃，这给熔模铸造增加困难。

4.3.4　改进型白色合金

含 Ni 和含 Pd 白色合金都具有各自的局限性，一种新设计的合金是在 Au-Pd-Ag 系中引入 Cu、Ni 和 Zn 以综合这两类合金的优点和克服其缺点，从而形成了六元合金。这种改进型六元合金的力学性能随 Cu + Ni + Zn 总量增加而增大，而六元合金的颜色则主要取决于 Pd + Zn 含量。Pd + Zn 产生好的白色，Ni 则产生“似钢”灰白色。因此，通过简单配方，可设计与制备多种白色金合金。这类合金当 Ni 含量 < 5% 时，每周 Ni 的释放量 < 0.5 μg/cm²，符合欧共体发布的“Ni 指令”CE Directive 94/27 的安全指标。

4.3.5　无 Ni 低 Pd 白色合金

高 Ni 的白色合金不仅存在冶金学缺点，而且会使人体产生过敏。因此，无 Ni 白色合金应运而生。在漂白元素中除 Pd 与 Pt 之外，最重要的元素当属 Fe 与 Mn。在含 Pd 白色合金中添加少量 Fe 或 Mn，可进一步改善合金色泽和性能，由此发展了 Au-Pd-Ag-Cu-Mn 和 Au-Pd-Ag-Cu-Fe 系白色合金。在这两个合金系中，Pd 含量 ≥ 5%，Pd + Mn 或 Pd + Fe ≥ 15%（质量分数）时，可以制备白色 18K 和 14K 合金，但 14K 合金比 18K 合金难加工。高 Mn 和高 Fe 含量不仅使合金加工困难，而且使合金易晦暗和受应力腐蚀。另一类不含 Ni 的白色开金是 Au-Pd-Ag + In（Sn、Ga、Zn）或 Au-Pd-Cu + In（Sn、Ga、Zn），这些低熔点元素对 Au 具有中等漂白能力和降低熔点。因此，不含 Ni 白色合金主要是在 Au-Pd-Ag 和 Au-Pd-Cu 两个合金系中添加适量辅助漂白和改性元素（如 Fe、Mn、In、Ga、Sn、Zn 等）组成。

4.3.6　含 Pt 和含 Ag 白色合金

Pt 的高化学稳定性和高漂白能力，使它成为白色开金的最佳添加元素。但 Pt 加入 Au 不仅增加饰品成本，而且升高合金液相线温度（高于 1 100℃）。因此，含 Pt 的白色开金主要用作牙科材料，某些白色开金合金中 Pt 仅以少量加入。

在 10K 以下低开金白色合金中，通常主要采用高 Ag 含量作增白剂。这类合金有好的色泽与加工性，但硬度低与抗腐蚀性较差，常需添加适量 Pd、Cu、Ni、Zn 等元素改善其性能。

4.3.7　商业白色金合金

自 20 世纪 20 年代起，白色开金合金就用作镶嵌钻石的

饰品以取代铂饰品，至今已发展了多种系列的白色金合金。商用白色金合金应具有与铂相匹配的白色和高反射率，适当硬度（<200HV，以120~150HV最佳），良好冷加工性（伸长率≥25%），适当熔点（液相线温度≤1 100℃）和好的铸造性，适于电镀（镀Rh），容易钎焊，好的抗腐蚀抗晦暗性，可循环使用和价格便宜等。表12.13-15和表12.13-16列出了某些商用白色开金合金和力学性能。表12.13-17列出了某些白色18K合金的色度坐标和Ni释放量。

表 12.13-15　某些商用白色开金合金

K数	合金成分（质量分数）/%							硬度 HV		熔点/℃
	Au	Pd	Ag	Cu	Ni	Zn	Fe，Mn，Pt	铸态	70%冷变形	
20K	83.3	16.7								1 300
18K①	75.0	15.0		10.0（Cu+Zn）						1 095~1 150
18K②	75.0	10.0	10.5	3.5	0.9	0.1				1 020~1 150
18K	75.0	6.4	9.9	5.1	3.5	0.1				1 040
	75.0	15.0	2.0	5.0			3.0Mn			—
	75.0	5.0	10.0			1.0	9.0Mn			—
	75.0	10.0	10.0				5.0Fe			—
	75.0	5.0	14.0				6.0Fe			—
	75.0	10.0		3.0		2.0	10Pt			—
	75.0	15		3.0	7.0					1 100
	75			17.0	5.0	3.0		182	276	915~939
	75			15.4	6.6	3.0		187	288	922~946
	75			14.0	7.4	3.6		291	291	913~943
	75			9.5	11.0	4.5		307	307	913~950
14K③	59.0			26.0	7.0	8.0				870~950
14K④	59.0	10.0	28.5	2.5（Cu+Ni+Zn）						1 015~1 125
14K⑤	59.0			22.0	12.0	7.0				—
	58.5	6.0	23.5	3.0			9.0Mn			—
	58.5	15.0	17.5	7.0			2.0Mn			—
	58.5	15.0	17.5	7.0			2.0Fe			—
	58.5	16.6	24.1		0.8					—
	58.5	20.0	6.0	14.5		1.0				1 095
	58.5	5	32.5	3.0	1.0					1 100
	58.5			28.4	6.5	6.6		153	278	924~965
	58.5			28.2	8.3	5.0		145	286	947~987
	58.5			25.5	11.0	5.0		169	306	956~986
12K	50.15	15.0	32.55	1.0	1.3					1 095
10K	41.7	12.0	45.8			0.5				—
	41.7	28	8.4	20.5		1.4				1 095
9K	37.5	20	42.5							—
	37.5		52.0	4.9	1.4	4.2				940
	37.5		52.0	5.5		5.0		118	189	874~885
	37.5		2.0	37.0	10.0	13.5		127	258	887~923

① 合金牌号：750W-1A；② 合金牌号：750S；③ 合金牌号：590H$_2$；④ 合金牌号：590S；⑤ 合金颜色：8N。

表 12.13-16　某些 Au-Cu-Ni 系白色开金铸造合金的力学性能

K数	合金成分（质量分数）/10^{-3}	密度/g·cm^{-3}	硬度 HV	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
18	750Au-150Cu-75Ni-25Zn	14.8	147~196	450~500	390~440	20~30
18①	750Au-125Cu-100Ni-25（Zn+Re）	14.8	176~206	460~510	390~440	20~30
14	583Au-250Cu-125Ni-42Zn	12.8	142~157	450~500	265~295	37~48
14	583Au-162Cu-170Ni-85Zn	12.6	147~196	550~615	390~420	25~35
14	583Au-220Cu-147Ni-48Zn-2Mn	12.8	142~157	490~530	300~340	40~50

① 2.5%（Zn+Re）中含0.03%Re，余为Zn。

表 12.13-17　某些白色18开金合金的色度坐标和Ni释放量

合金（质量分数）/%	色度坐标参数① L	a	b	C	Ni释放量② /μg·cm^{-2}·周$^{-1}$	硬度 HV
Au-10Ag-5Pd-9Mn-1Zn	83.8	−1.03	0.30	1.08	—	297
Au-14Ag-5Pd-6Fe	83.1	−0.56	2.03	2.13	—	254
Au-2Pd-10Cu-8Mn-5Zn	84.0	−0.36	0.73	0.82	—	345
Au-14Cu-5Ni-3Zn-2Cr	83.6	−0.83	1.53	1.74	0.31	388

续表 12.13-17

合金（质量分数）/%	色度坐标参数① L	a	b	C	Ni释放量② /μg·cm^{-2}·周$^{-1}$	硬度 HV
Au-16Cu-3Ni-3Zn-2Cr	84.8	−0.36	1.73	1.77	0.00	344
Au-14Ag-4Pd-5Fe-2Zn	77.0	−0.7	2.73	2.91	—	297

① 参数C表示试样在黑-白坐标上的位置，C<9合金显白色，C<6合金呈极好白色，C值越小，合金越白；

② 在欧洲CE Directive 94/27“Ni指令”中，Ni释放量极限值<0.5 μg/（cm^2·周）。

4.4 复层饰品材料

为了节约Au用量以降低饰品成本或为了获得所需要的颜色，各种Au与Au合金复层装饰材料常被采用。

4.4.1 彩色氧化物层饰品材料

除了利用Au与Au合金本色之外，还可以通过热处理使合金元素形成氧化物或其他化合物膜层着色而制备特殊表面彩色饰品。

对于含高Cu的18K以下Au合金，可用硫化剂（如硫化钾）使表面着色、得到从褐色至黑色膜层。对于含Ru、Rh和其他元素的20~23K金合金，经热处理可使其表面形成3~6 μm厚的蓝宝石色膜层。含高Fe与Ni的18K金合金在450~600℃大气中热处理形成蓝色氧化膜，当Au含量增高到85%时这层氧化膜转变为蓝－绿色。含Co的Au合金热处理后形成黑色氧化钴层；含Cr的Au合金则形成更薄更致密的Cr_2O_3膜层并呈橄榄绿色，这使得含Co、Cr的金合金比只含Co的合金更耐磨。含Ti的合金也可以获得黑色氧化膜层。

表面着色虽可获得漂亮彩色，但膜层厚度有限，不能耐高磨损，一般作为装饰品的最终处理。

4.4.2 包金饰品材料

1）包覆金装饰品　金可以制成薄如蝉翼的金箔，早在古代就用于装饰或包覆庙堂、神像与各种饰品。现代可用各种手段将纯Au或开Au合金包覆在贱金属表面并制成各种饰品，包覆层厚度可达5~100 μm。根据国际贵金属协会规定，包覆材料中Au与Au合金表层与体积质量比应大于1/20。如果某饰品用质量比为1/10的12KAu合金包覆，应打上1/10K12G.F.的标记。这类包覆材料中，芯层多用时效硬化型贱金属，如镍黄铜、青铜、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金和Ti合金等，它们比开金合金更强更硬更富弹性，而Au与开金合金包覆层则赋予复合材料高耐蚀性，所要求颜色和华美外观，并使复合材料适于钎焊。

Au与彩色开金合金包覆饰品材料广泛地用于制作表壳、表链、眼镜架和其他饰品。

2）镀金装饰品　装饰性镀金可提供各种色泽及抗变色和抗化学腐蚀的镀层，镀层厚度一般为3~5 μm。镀金层表面镜面光亮，具有合适的硬度与耐磨性及良好变形能力。因此，镀金技术被广泛应用于各种装饰品，如各种首饰、工艺品、眼镜架、纪念章（币）等，全世界每年用于装饰品电镀的黄金达几百吨。

镀Au液分为含氰化物和不含氰化物两种，其特征列于表12.13-18。

表12.13-18　金电镀液的某些特征

镀层特性	pH	t/℃	D /A·dm^{-2}	η/%	硬度HV	扩散能力
氰化电镀液						
含Co、Ni等	3.0~4.5	20~40	1.0	36~50	120~350	差
含Co、Ni等	4.5~5.5	30~40	1.0	70	120~190	良
纯Au	5.5~8.0	45~65	0.5	94	60~70	优
纯Au	8.0~10	20~30	0.5	98	110~120	优
纯Au	10.0~12.5	60~70	1.0	55	100~400	良
非氰化电镀液						
纯Au与Au合金	6.0~8.0	50~70	0.9	100	110~240	优
纯Au与Au合金	8.0~16.5	50~70	0.5	100	110~240	优

装饰性电镀除了电镀纯金之外，还电镀各种Au合金。正如合金组元对实体合金颜色产生影响一样，在Au合金电镀中，镀层的色泽也随组元浓度而改变。表12.13-19列出了合金镀层中组元浓度变化对镀层色泽的影响，这大大地丰富了Au合金镀层的色泽。

表12.13-19　合金组分及其浓度对Au合金镀层色泽的影响

镀层	组分浓度变化	镀层色泽变化	镀层	组分浓度变化	镀层色泽变化
Au-Cu	Cu增加	黄→粉红→红	Au-Ag	Ag增加	黄→绿
Au-Ni	Ni增加	黄→淡黄→白	Au-Bi	Bi增加	黄→紫
Au-Co	Co增加	黄→桔黄→绿	Au-Cd	Cd增加	黄→绿
Au-Pd	Pd增加	黄→淡黄→白	Au-Cu-Cd	Cu增加	黄→红
Au-Sn	Sn增加	黄→绿→白		Cd增加	黄→白

4.4.3 Au及其化合物涂料

1）胶体Au　在胶体Au制备过程中控制Au粒子尺寸和絮凝程度与状态，可以获得从粉红色、蓝色、紫色到各种颜色的Au胶体。Au胶体可以用来做颜料，其中最著名的是加西阿斯（Cassius）紫色与宝石红颜料。加西阿斯紫色是以氯化亚锡还原氯金酸并使胶体Au沉积在氢氧化锡上制备的。胶体Au颜色极具美学特性，是制备各种高级彩色珐琅瓷的颜料。

采用特殊制备方法，使纳米Au粒子弥散分布在玻璃中，形成固态Au溶胶。这种玻璃在冷却或再加热或经短波辐照可显示不同颜色，取决于Au粒子尺寸，如8 nm Au粒呈宝石红色，更大Au粒可呈蓝色等。

2）金水　金水是一种用于装饰的液态亮Au，它是一种在萜烯型溶剂中的Au有机硫化物（Au-S-R，R=萜烯）。更广义地说，金水与银水是一类树脂酸盐浆料，主要有羧酸盐$[(R\text{-}COO\text{-})_nM]$、醇盐$[(R\text{-}O\text{-})_nM]$、硫醇盐$[(R\text{-}S\text{-})_nM]$等，其中的中心原子可以是贵金属，也可以是贱金属，当M=Au时形成金水，M=Ag时就形成银水等。向金水中添加Bi、Cr、Co、V和其他金属的树脂酸盐可增大黏结能力，添加树脂酸铑或萜烯铑硫化物，可保护Au呈镜面光泽。

Au水是一种黏稠液体，Au浓度4%~25%（质量分数）。可以采用刷、喷、涂、丝网印刷等方法将金水施加于瓷与玻璃器皿表面，经干燥与烧成后，可得到极为精美和极薄（50~200 nm）的Au膜，并具有很高热稳定性。现在，Au或Ag的树脂酸盐浆料在电子工业和太阳能电池方面也广泛地应用。

5 银合金饰品材料

银饰品材料的形式与应用范围大体与金饰品材料相同。由于Ag质量小，价格便宜，它的应用范围更加广泛。除经典首饰品以外，民间饰品、儿童饰品和少数民族饰品也深受广大人民喜爱。如在云南，每年民族饰品用银量约在2.5 t以上。Ag作为餐具，既显华贵高雅装饰气派，又具有杀菌消毒功效，也是银饰品材料的一大特色用途。近年来，随着人民生活水平提高，银与银合金饰品材料的发展与应用既受到挑战又面临机遇。一方面，经典银首饰制品既面临高贵的金和铂首饰制品挑战，又面临各种廉价的代银与仿银制品排斥，这使经典银首饰制品的市场受到挤压；另一方面，各种华美的银餐具、工艺品、摆饰品和民族饰品等却又面临极大的发展机遇。银饰品材料应在这种挑战与机遇中求得发展。虽然世界银饰品的销售量远高于金饰品，但从材料角度考虑，Ag饰品材料的种类则比Au饰品材料少得多。

5.1 纯银

Ag对可见光谱的反射率高达91%以上，是Pt的1.3倍

和是Pd的1.6倍。高反射率意味着高亮度，因此Ag的白色光泽明亮，是任何其他金属都不可比拟的。银白色已变成专用装饰术语，是白色装饰材料的最高境界。Ag具有好的加工性能，在大气中加热也不氧化，这使Ag广泛用作首饰与其他饰品。

作为饰品材料，Ag的主要缺点是太软与易晦暗。退火态纯Ag的硬度仅23~25HV，强度150~160 MPa，伸长率却高达50%~52%。冷变形95%纯Ag的强度可达360 MPa，硬度可达到90~95HV，但在室温储存期间就自然回复软化。Ag易与S和含S气氛反应生成Ag_2S而晦暗，Ag也易与卤化物反应而变黑，也不适于在盐雾气氛中长期使用。合金化可在不同程度上补救Ag的这些缺点，Ag的主要强化元素有Cu、Pd、Pt、Al、Mg、Cd等。

5.2 银合金饰品材料

5.2.1 Ag-Cu合金

Ag-Cu系是一个以富Ag固溶体和富Cu固溶体组成的简单共晶系。在共晶温度，它们有较大固溶度，但在室温彼此固溶度很小，这使Ag-Cu合金几乎在所有成分范围内都有时效强化效应。

作为饰品与货币Ag合金，Ag的含量通常高于80%（质量分数）。按千分质量分数，主要Ag-Cu合金有958Ag、925Ag和900Ag等。925Ag（含92.5%Ag，7.5%Cu）称为斯特林银（Sterling Silver），又称为纹银，原是英国第一品牌Ag合金，创制于13世纪中叶。该合金具有时效硬化效应（见图12.13-9），用于制作经典首饰、餐具和工艺品。在英国，斯特林银首饰品和工艺品都刻有狮头印记作为标志。958Ag（含95.8%Ag，4.2%Cu）称为布里塔尼亚银，是英国第二个标准银饰品合金。它因含Cu更低，比斯特林银更软。900Ag（含90%Ag，10%Cu）主要用于制作银币，又称货币银合金，当然也用于制作饰品。因含Cu高，货币银加工态硬度可达150HV。当Cu含量高于14%（质量分数）以后，Ag-Cu合金的颜色由白转黄变红，在空气中加热时因表面氧化而变黑。因此，饰品Ag-Cu合金含Cu量一般应低于20%。Cu加入Ag中降低合金熔点，提高强度性质和改善铸造性，但因呈两相结构使合金耐腐蚀性降低。

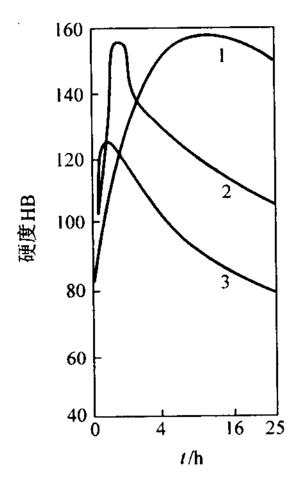


图12.13-9　斯特林银的时效硬化曲线

时效温度：1—200℃；2—250℃；3—300℃

5.2.2 Ag-Pd合金

Ag-Pd系为连续固溶体，所有成分范围内的合金都具有良好可加工性。Pd加入Ag可以改善抗硫化性能，含Pd大于30%（质量分数）的Ag-Pd合金可以抑制硫化物形成。向含低Pd的Ag-Pd合金中添加少量Au或Pt可以提高合金抗腐蚀性，添加Cu、Sn、Zn等元素可以改善合金铸造性。另一方面，Pd加入Ag中提高了合金成本，降低纯Ag的亮度。

5.2.3 Ag-Pt合金

Pt加入Ag中，不仅可以提高Ag的力学性能，而且可以提高Ag的化学稳定性，即提高Ag的抗腐蚀和抗晦暗能力而并不损害Ag的颜色与光泽。从饰品材料的角度看，Pt应是Ag饰品材料的理想添加元素。历史上曾经使用Ag-20.5%Pt（质量分数）合金作为饰品材料。近年来，由于Pt的价格昂贵，Ag-Pt合金已很少用作饰品材料。在某些Ag饰品合金中，Pt可以稀浓度和微量元素加入其中。

5.2.4 Ag-Cd合金

斯特林银不局限于Ag-Cu合金，广义地说，925Ag都可以称为斯特林银，Ag-7.5%Cd（质量分数）合金是其中之一。Ag-7.5%Cd合金具有优良深冲特性，常用于制作诸如花瓶之类的中空银制品。

5.2.5 Ag-Cu-Al合金

在900Ag中，以2.5%Al（质量分数）取代Cu，形成Ag-7.5%Cu-2.5%Al合金，硬度可达到190HV。

5.2.6 硬化银

为保持Ag的价值与银白色泽，必须保持银饰品中Ag的纯度在99%以上。采用低合金化和弥散强化可达到这个目标。向Ag中添加少量Mg和Ni的合金具有良好可加工性，可顺利制成各种形态饰品，然后实行内氧化处理使Mg与Ni选择性氧化，形成氧化物弥散强化银，既保持Ag的高纯度与高亮度，又赋予Ag足够硬度与强度。

5.2.7 商品银饰品合金

某些商品银饰品合金的性能参见表12.13-20。

表12.13-20　普通Ag、硬化Ag与Ag合金性能与应用

名称	成分（质量分数）/%	密度/g·cm⁻³	硬度①HV		强度①/MPa		伸长率①/%		熔化温度/℃
			退火态	硬态	退火态	硬态	退火态	硬态	
普通纯Ag	≥99%Ag	10.5	25	90	160	350	50	10	961
斯特林Ag	Ag-7.5Cu	10.36	60	145	330	570	38	3	779~896
916Ag	Ag-8.4Cu	10.34	65	150	340	570	36	3	779~868
货币Ag	Ag-10Cu	10.1	70	150	350	580	35	3	779~859
875Ag	Ag-12.5Cu	10.28	80	150	350	600	30	3	779~848
硬化Ag	Ag-Mg-Ni	—	50~60	135~155	200~220	500~700	35~45	10~18	—

①硬态Ag-Mg-Ni合金的硬度、强度和伸长率为内氧化态数据。

5.3 抗变色银合金

正如上述，贵金属添加剂是抑制Ag表面形成硫化物与晦暗的最佳元素，但过高的贵金属添加剂（如Pd、Pt、Au等）使银合金价格升高。采用贵金属镀层可以减小贵金属用量，其中镀Rh效果最佳，它不仅抑制Ag的晦暗，还可保持光亮色泽。添加某些贱金属（如Al、In、Zn等）也可以在一定程度上抑制Ag的晦暗，由此发展了许多专利合金，如83.5Ag-12Cu-3.2Zn-1.5Al-0.05Fe、89.5Ag-6.0In-1.5Al-3.0Cu、(80~92.5) Ag-5Pd-2Cu-0.5In（或Zn）等合金。这些合金大体有相当于斯特林银的抗变色能力，在0.1%Na_2S或5%NaCl溶液中不变色，适于制作餐具和其他银器。

5.4 复层银饰品材料

5.4.1 表面着色银饰品材料

Ag 与 Ag 合金饰品以光亮的银白色而著称，若采用表面涂层或化学处理可以获得不同颜色表面银饰品。溅射 Ag 与 Zn 靶材并按一定比例共沉淀在饰品表面，经保温与淬火处理可得彩色表面：当 Ag 比例达到 50%时表面呈粉红色，超过53%（质量分数）时呈金黄色。将 Ag 合金经硼化处理，可得到以硼化物为硬化相且具有彩色表面的银合金。将 Ag-Sm 烧结合金浸入 850℃ 硼砂-B_4C 溶液中，干燥抛光后得到含 SmB_4 的蓝色硬化表面。

5.4.2 乌银制品

利用 Ag 易硫化形成黑色硫化银的特点，将 Ag 与 Ag 合金或其饰品置于 300 ~ 700℃硫蒸气中，可批量生产黑色银合金或饰品。若以硫蒸气局部熏蚀银器，则可在银白色银器上产生局部黑色斑点或花纹图案，形成“乌斑银”。

5.4.3 包银饰品

1）包覆银和银合金　以 Ag 或 Ag-Cu 合金包覆 Cu 或 Cu 合金而形成复合材料。

2）镀银和镀银合金　在铜、铜合金、钢、陶瓷、玻璃、塑料等基体上电镀或化学镀银层或银合金层。

包覆银材既保持了 Ag 与 Ag 合金白色光泽，又可节约用 Ag。这类复合 Ag 材可制作各种花瓶、摆件、奖章纪念章、礼品、服饰件等。

5.4.4 银涂料

1）银水　由银的有机配合物溶解在有机溶剂中而配制的树脂酸盐浆料，主要有醇盐（$(R\text{-}O\text{-})_nAg$）、硫醇盐（$(R\text{-}S\text{-})_nAg$）和羧酸盐（$(R\text{-}COO\text{-})_nAg$）等。将银水涂于陶瓷或玻璃器具上，经煅烧后树脂酸银分解形成极薄的附着牢靠的 Ag 膜，可制成精美的装饰图案。树脂酸银浆料现在也用于微电子工业。

2）银胶体　与 Au 胶体一样，根据 Ag 胶体中纳米 Ag 微粒的尺寸及絮凝状态不同，可获不同颜色的 Ag 胶体。最新的研究表明，把 Ag 离子附着在氧化钛薄膜上，以紫外线照射，Ag 离子转变为纳米微粒，呈褐色。以蓝光或红光照射，Ag 胶体就会变成相应的蓝色或红色。再以紫外线照射，又恢复到原来的颜色，形成具有记忆颜色效应的银胶体，可望用这种材料制作能重复使用的彩色复印纸和新型电子纸。

5.5 含银开金合金

Ag 作为合金元素在彩色开金和白色开金合金中广泛应用，前者有 Au-Ag-Cu 合金系，后者主要有 Au-Pd-Ag 合金系，它的主要作用是调节合金颜色与性能，其细节参见本章第 4 节。

6 铂饰品材料

铂对可见光的反射率比银低，但它的化学稳定性远比银高，在普通环境中永不晦暗和永不变色。铂的价格昂贵，镶嵌钻石的铂首饰，纯白中闪烁着光彩，极显华贵典雅，是饰品中的上品，是永恒的象征，深受世界各国人民的喜爱，连一向钟爱黄金饰品的我国人民也日益喜爱铂饰品。近年来，铂饰品销售量急剧上升，使一年一度在瑞士召开的世界规模最大的首饰商品展销会“进入了白色时代”。

6.1 铂饰品成色与标志

铂具有面心立方结构，是一种较软的金属。退火态纯铂的硬度较低，约 40HV，抗拉强度约 150 MPa。铂具有极好的延性和可加工性，但加工硬化率不高。因此，纯铂不耐磨损，也不能用于镶嵌钻石，较少直接制作饰品，大多数饰品都由铂合金制备。用作饰品铂合金的合金化元素通常有 Cu、Co、Au、Pd、Ir、Ru、Ti、W 等，它们对铂显示了高的硬化效应（见图 12.13-10），并与铂构成了多种二元和三元饰品合金。

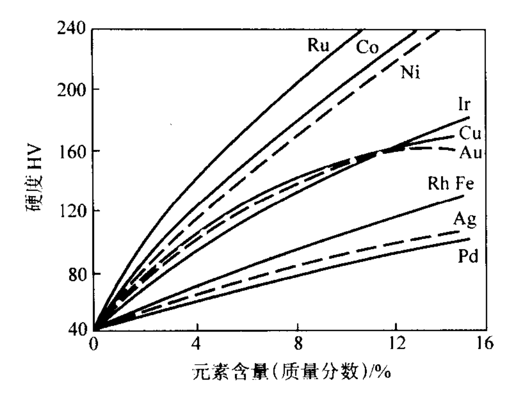


图 12.13-10　合金元素对 Pt 的硬化作用

与黄金饰品合金的成色标示一样，铂饰品的成色也以其铂的含量表示，而饰品合金中的其他元素及其含量则不予公示。铂饰品的成色通常有 950Pt、900Pt、850Pt，少数饰品也采用 800Pt 制备。由于 Pt 的昂贵性，为保证其纯度，每件铂饰品必须打上 Pt 纯度标志。世界上大多数国家都采取 Pt850、Pt900、Pt950 等标志标识铂饰品的成色，它们分别代表饰品中铂的含量为 85% Pt、90% Pt 和 95% Pt（质量分数）。我国和我国香港地区也采用这类标志。

铂合金饰品按其熔点可分为高熔点铂合金和低熔点铂合金。

6.2 高熔点铂合金

6.2.1 Pt-Cu 合金

Pt-Cu 系高温为连续固溶体，900℃以下存在相分解区，在低温形成 Pt_7Cu、Pt_3Cu、PtCu 和 $PtCu_3$ 等化合物。对高温淬火的固溶体作低温时效处理，时效硬化效应不明显，但对合金作 75%以上冷变形并在 300 ~ 500℃作时效处理，则有硬化效应。Cu 对 Pt 的硬化效应见图 12.13-10。

用作饰品的铂合金一般含 3% ~ 5% Cu，主要用做一般饰品。含 Cu 量超过 5%时铸造性变差。

6.2.2 Pt-Co 合金

Pt-Co 系高温为连续固溶体，低温出现 Pt_3Co 和 PtCo 有序相。Co 加入 Pt 可以有效地提高合金硬度（见图12.13-10），如 Pt-10% Co（质量分数）合金硬度可达约 200HV，从而明显提高合金耐磨性。Co 也有效地改善液态铂合金流动性，因而具有良好铸造性，可以显现饰品精细图纹。Pt-5% Co 合金在欧洲与北美被广泛用作饰品。

6.2.3 Pt-Ir 合金

Pt-Ir 系为连续固溶体，Ir 是 Pt 的有效强化剂（见图 12.13-10），但 Ir 含量达 30% 以上时合金加工困难。最常用饰品合金为 Pt-10Ir。该合金具有极好的抗腐蚀抗氧化性，也具有很好的铸造性、可焊接性以及好的可加工性和高的加工硬化率，可采用多种手段制造合金饰品。因此它是最重要的传统饰品合金，尤其在美国广泛使用。近年来在日本和德国也采用 Pt-5% Ir 合金。在德国还采用 Pt-20% Ir 高硬合金制作饰品。

6.2.4 Pt-Ru 合金

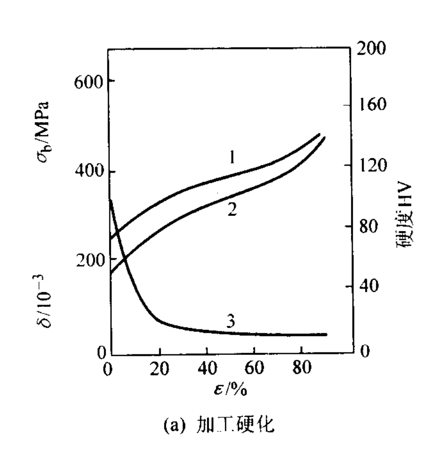
Pt-Ru 为简单包晶系。富 Pt 端形成广阔固溶体，Ru 在 Pt 中固溶度达质量分数 66.2% Ru（摩尔分数 79% Ru）。对于 Pt 基体，Ru 是比 Ir 更强的硬化剂（见图 12.13-10）。富铂的 Pt-Ru 合金具有很强的抗腐蚀性和抗变色能力。

常用饰品合金为Pt-5%Ru，它有很好的制造性能，广泛地用来制造结婚饰品，在美国深受欢迎。在瑞士，该合金也用于手表制造。

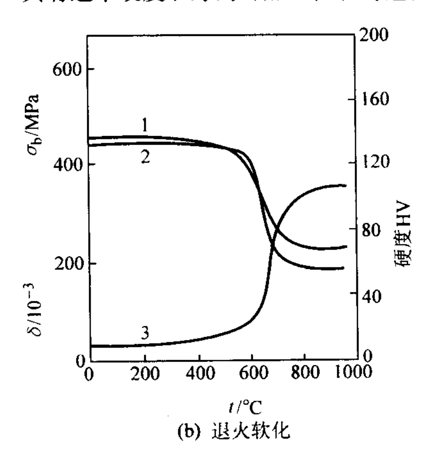
6.2.5 Pt-Pd及其三元合金

Pt-Pd合金为连续固溶体，它具有高的抗腐蚀和抗氧化特性。退火态合金相当软，具有好的加工性。Pt-10%Pd合金的加工硬化与退火软化特性示于图12.13-11。Pt-Pd合金也具有好的铸造性能。Pd容易吸收气体，在大气中铸造时容易在铸件中形成针孔，需在保护气氛中铸造。

Pt-Pd饰品合金在中国和日本广泛应用，常用成分有Pt-5%Pd、Pt-10%Pd和Pt-15%Pd（质量分数）。Pt-10%Pd合金具有适中硬度、好的可加工性和铸造性、好的焊接与钎焊性



(a) 加工硬化



(b) 退火软化

图12.13-11 Pt—10Pd合金的加工硬化曲线和退火软化曲线

1—硬度HV；2—抗拉强度σ_b；3—伸长率δ

等，适于一般饰品制造。Pt-15%Pd合金适于制作链式饰品。

在许多应用中，Pt-Pd合金的硬度尚不足，因此发展了许多以Pt-Pd为基体的三元合金。

1) Pt-Pd-Cu合金　在Pt-Pd合金中添加少量Cu可以提高硬度和耐磨性并降低合金成本。虽然含Cu合金在大气中热处理时易形成氧化铜膜层，但该膜层可浸渍于稀硫酸中消除。常用合金Pt-10%Pd-5%Cu（质量分数），以加工态使用，用于制作更硬的饰品，如项链、手镯、胸针、耳环、坠饰等。

2) Pt-Pd-Ru合金　在Pt-Pd合金中添加Ru可以提高合金硬度（耐磨性）和铸造性而保持良好的抗腐蚀性。这类合金主要用作一般用途的饰品以及铸件饰品。

3) Pt-Pd-Co合金　添加Co可以改善Pt-Pd合金力学性能和铸造性能。Co容易氧化，退火时合金表面易形成氧化钴膜，浸渍于盐酸可清除。Pt-Pd-Co合金常以铸态和加工态应用制作一般用途的硬饰品。

6.2.6 Pt-W合金

W在Pt中的固溶度大于60%W（质量分数）。Pt-W合金具有高熔点和高硬度，适于制作弹簧。

6.2.7 Pt-Au合金

该合金系高温为连续固溶体，1 258℃以下存在相分解，低温出现调幅分解。合金有宽的熔化间隙区，因而凝固时容易产生成分偏析。淬火态合金具有好的加工性和适中硬度，但具有很强的时效强化效应。Pt-Au合金还具有好的抗腐蚀性。Pt-10%Au合金的硬度约135HV，可用作饰品合金，但因价格高而少用。

6.3 低熔点铂合金

上述铂合金都具有较高熔点，熔化温度介于1 725～1 850℃，这就要求铸造温度至少在2 050℃以上才具有好的填充性能，给铸造材料选择和铸件质量都带来一定困难。为了发展具有相对低熔点的Pt合金，早先曾研究Pt-Si和Pt-B共晶合金。Pt-4.2%Si和Pt-2.1%B共晶温度可降低到830和789℃，可以容易地实现熔模铸造，但这些合金硬度高（分别为440HV和330HV），呈脆性，不适于饰品的继续加工。在Pt-Ga二元合金中，随着Ga含量增高，合金熔点降低和硬度升高。含3% Ga以下的Pt-Ga合金具有适中硬度（130HV～160HV）和熔化温度（1 550～1 730℃），适合制造饰品需要，而含Ga高于3.5%的Pt-Ga合金虽具有更低熔点（<1 620℃），但硬度高达300HV以上，不符合饰品制造要求。为了进一步改善Pt-Ga合金的铸造性和力学性质，发展了Pt-Au-Ga三元铸造合金。Pt-（1%～3%）Au-（2%～3%）Ga合金的硬度适中（130～180HV），熔化温度（<1 650℃）也较纯Pt有大幅度下降，其熔模铸造温度可降低至1 950℃以下。

6.4 商用铂合金饰品材料

在Pt合金饰品材料中，最常用的是Pt与Pd、Ir、Ru、Co、Cu所形成的二元和多元合金，其他合金应用相对较少。表12.13-21列出了常用Pt合金饰品材料及其某些性质。某些饰品铂合金的热学性质列出在表12.13-22，其中也列出了作为合金元素的某些金属的性质供参考。与Au或Ag合金比较，熔化铂合金所需要的热输入是高的，但其热扩散率则是相当低的。这表明，铂合金被加热时热不易扩散和更集中在加热点。铂合金的这种热学特性对于采用激光焊接与装配饰品是有利的。

表12.13-21 常用饰品Pt合金和某些性质与应用

纯度	合金（质量分数）/%	熔点①/℃	硬度②HV	强度/MPa	密度/g·cm⁻³	应用	主要用地
Pt950	Pt-5Cu	1 745	120	450	20.38	一般应用（铸态）	欧洲
	Pt-5Co	1 765	135	—	20.34	硬铸件、加工件	欧洲、美国
	Pt-5Ir	1 795	80～100	280	21.5	一般应用（加工件）	欧洲、美国、日本

续表 12.13-21

纯度	合金（质量分数）/%	熔点①/℃	硬度② HV	强度/MPa	密度/$g\cdot cm^{-3}$	应用	主要用地
Pt950	Pt-5Ru	1 795	130	420	21.0	一般应用（加工件）	欧洲、美国
	Pt-5W	1 845	135	600	21.34	硬弹簧	欧洲
	Pt-5Au	1 755	90	180	21.3	精美加工件	欧洲
	Pt-5Pd	1 765	70	—	20.98	精细铸件	日本
	Pt-（1~3）Au-（2~3）Ga	1 650 以下	130~180	—	—	精细铸件	—
Pt900	Pt-10Pd	1 755	80	170~190	20.51	一般应用	中国、日本
	Pt-10Ir	1 800	110~130	380	21.56	一般应用	美国
	Pt-7Pd-3Cu	1 740	100	300~320	20.7	一般应用	日本、中国
	Pt-5Pd-5Cu	1730	120	340~360	20.5	加工件	日本、中国
	Pt-7.5Pd-2.5Ru	1 770	120	330~350	20.9	铸件	欧洲、美国
	Pt-7Pd-3Co	1 740	125	350~370	20.4	铸件	日本
	Pt-5Pd-5Co	1 735	150	460~480	20.2	硬饰件	日本
Pt850	Pt-15Ir	1 820	160	520	21.62	硬饰件	日本
	Pt-15Pd	1 750	90	180~200	20.03	链饰件	日本
	Pt-10Pd-5Cu	1 750	130	350~370	20.3	加工件	日本
	Pt-12Pd-3Co	1 730	135	370~390	20.1	铸件、加工件	日本
	Pt-10Pd-5Co	1 710	145	500~520	19.9	铸件，加工件	日本
Pt800	Pt-15Pd-5Co	1 730	150	—	19.9	硬饰件	日本
	Pt-20Ir	1 830	200	700	—	弹簧、细丝件	德国

① 熔点为液相线温度；
② 硬度为退火态数据。

表 12.13-22　某些饰品铂合金的热学性质

材料（质量分数）/%	液相线温度/℃	密度/$g\cdot cm^{-3}$	热导率/$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$	潜热/$J\cdot g^{-1}$	平均比热容/$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$	热扩散率/$cm^2\cdot s^{-1}$
990Pt	1 772	21.45	0.71	113.6	0.126	0.25
Pt-5Cu	1 745	20.38	0.88	118.1	0.167	0.29
Pt-5Co	1 765	20.34	0.71	120.0	0.167	0.23
Pt-5Ir	1 795	21.51	0.71	118.6	0.126	0.24
Pt-10Ir	1 800	21.56	0.71	123.6	0.126	0.24
Pt-15Ir	1 820	21.62	0.71	114.3	0.126	0.24
Pt-20Ir	1 830	21.67	0.67	133.6	0.126	0.24
Pt-5Pd	1 765	20.98	0.71	115.8	0.126	0.24
Pt-10Pd	1 755	20.51	0.71	118.1	0.167	0.24
Pt-15Pd	1 750	20.03	0.71	120.4	0.167	0.24
Pt-5Rh	1 820	21.00	0.71	119.0	0.126	0.25
Pt-5Ru	1 795	21.00	0.75	126.9	0.126	0.25
Pt-5W	1 845	21.34	0.75	122.1	0.126	0.27
Cu	1 084.5	8.93	4.02	204.7	0.377	1.17
Co	1 494	8.80	0.50	263.7	0.419	0.13
Ir	2 447	22.55	0.59	213.9	0.126	0.20
Pd	1 554	12.00	0.71	159.1	0.251	0.24
Rh	1 963	12.42	0.88	221.9	0.251	0.29
Ru	2 310	12.36	1.17	381.7	0.251	0.40
W	3 387	19.25	1.47	255.3	0.126	0.54
Au	1 064.43	19.28	3.18	63.7	0.126	1.25
Ag	961.93	10.50	4.27	105.9	0.251	1.74
Ag-7.5Cu	893	10.40	4.19	110.5	0.251	1.66

7　钯饰品材料

Pd对可见光的反射率较低，它本身呈灰白色，具有好的抗蚀抗晦暗能力、好的可加工性和相对低的密度与价格，这使它在饰品材料中有较大的应用。

7.1　含钯白色合金

Pd加入Au、Ag和Pt中可形成更饱和的白色，其白色饱和度和光泽远高于Au-Ni和Au-Fe合金，这使含Pd白色开金合金具有更明亮饱和的白色。含Pd的Ag合金不仅提高硬度与耐磨性，而且提高抗晦暗能力。在饰品Pt合金中，Pt-Pd是应用最广泛的合金，尤其是在中国。因此，Pd是高性能白色开金、Pt合金和Ag合金不可缺少的合金元素。

7.2　白色钯基合金

7.2.1　Pd-Ru合金

Pd-Ru是简单包晶合金。Ru在Pd中最大固溶度大于15%Ru（质量分数），随着温度降低，固溶度减小，因此具有时效硬化效应。随Ru含量升高，合金的物理性能急剧增高，当Ru含量超过12%时，加工性变得困难。

Pd-4.5%Ru合金是美国钯饰品标准，其熔化温度约1 650℃，淬火态硬度90HV，缓冷或时效硬度130HV，具有好的抗腐蚀性，可以加工态与铸态使用，可制作高级饰品。

7.2.2　Pd-Ag-Ni合金

富Pd的Pd-Ag-Ni三元合金为单相固溶体，受Ag-Ni二元系不互溶的影响，低Pd合金由两相组成。俄罗斯设计与制造两个Pd-Ag-Ni白色合金Pd500（Pd-45%Ag-5%Ni）和Pd850（Pd-13%Ag-2%Ni）合金。Pd850为单相固溶体，熔点约1 450℃；Pd500为两相合金，熔点约1 200℃。Pd饰品合金主要作为铂合金代用品，它的密度低，价格便宜，宜作较大而轻巧饰物。

7.3　黄色Pd-In合金

PdIn化合物是一种有一定成分范围的金属间化合物。在CIELAB色度坐标系中，含40%～46%In（质量分数）的PdIn合金的参数a^*介于1.79～4.85，b^*介于14.29～18.66，亮度系数L^*介于75.72～79.24，属黄色范畴，其色度介于纯金与18K金黄色之间（见表12.13-23）。进一步增加In含量到52%，合金颜色变为黄红色。随着温度升高到300℃，Pd-In合金亮度参数L^*值下降，合金颜色变深，并转变为偏蓝色，这与In_2O_3氧化膜形成有关。Pd-In合金对可见光光谱的反射率达到50%以上，也介于纯Au与18K金之间。在室温Pd-In合金对酸、碱、盐溶液有较强耐蚀性，在300℃以上耐蚀性降低。在Pd-In系中存在一系列$PdIn_x$化合物，因而呈脆性。Pd-In合金可以代替彩色开金合金制作饰品或装饰性薄膜，是一种有开发前景的耐腐蚀彩色合金。

表12.13-23　黄色Pd-In合金的CIELab色度坐标

合金（质量分数）/%	CIELab色度坐标			合金（质量分数）/%	CIELab色度坐标		
	L^*	a^*	b^*		L^*	a^*	b^*
Pd-40In（黄）	78.31	0.96	15.39	Pd-46In（黄）	75.72	4.85	18.66
Pd-42In（黄）	79.24	1.79	14.29	Pd-48In（黄红）	77.98	7.19	19.14
Pd-44In（黄）	76.97	2.78	14.57	Au-7Ag-18Cu（黄）	66.93	6.21	26.81

8　铑饰品材料

Rh是银白色金属，它对可见光的反射率高达80%以上，仅次于Ag和Au。Rh具有极高的化学稳定性、各种无机酸、无机混合酸、碱和各种化学试剂对Rh均无腐蚀作用，仅强热的浓硫酸和熔融的硫酸氢钠对Rh才有缓慢的腐蚀，因此适于用作保护性装饰镀层。镀Rh层有很高硬度，达到800HV，具有高的耐磨性。镀铑首先在首饰行业得到应用，Ag饰品镀铑，既提高耐磨性又不变晦暗，正好克服Ag的两大弱点。含Ni白色开金镀铑，既提高其光泽又避免人体对Ni过敏反应。在其他基体上镀铑，也兼具保护性与装饰性效果，广泛用于各种科学仪器仪表、反光灯、聚光灯等。

装饰性镀铑工艺比较成熟，铑层厚度一般为0.02～0.2μm，镀液含Rh 2 g/L，镀铑工艺参照表12.13-24。

表12.13-24　装饰性镀铑工艺参数

类型	Rh /$g\cdot L^{-1}$	H_2SO_4 /$mL\cdot L^{-1}$	H_3PO_4 /$mL\cdot L^{-1}$	电流 /$A\cdot dm^{-2}$	温度 /℃	阳极	电镀方式
磷酸盐	2	—	40～80	2～10	40～50	Pt	槽镀
磷—硫酸盐	2	40～80	—	2～10	40～50	Pt	槽镀
硫酸盐	1.3～2	40～80	—	2～10	40～50	Pt	槽镀
硫酸盐	1.0	80	—	0.5～2.0	45～50	Pt	滚镀

编写：宁远涛（昆明贵金属研究所）

第 14 章　贵金属化工材料

1　贵金属化合物

贵金属单质的特殊性质是其化学稳定性，但在一定条件下，它们仍然可以与许多其他元素结合形成种类繁多的贵金属化合物。

银的最外层只有一个电子，所以主要氧化态为 +1，但由于其 5s 电子和 4d 电子能量相差较小，所以也存在 +2 和 +3 氧化态；金由于 4f 电子对 5d 和 6s 电子屏蔽作用较弱，所以最外层的 6s 电子受到较强的有效核电荷作用而不容易失去，所以金的化学性质极为稳定，形成的化合物也相对较少，主要有 +1 和 +3 两种氧化态；铂和钯是铂族元素中性质最为接近的两个元素，+2 价钯和 +2 价铂性质特别类似。而钯是贵金属中最容易被氧化和最活泼的金属。它可以与“软”给予体（CN^-、P、As、Sb、S、Se、Te）、含氮配体形成数目众多的配合物，但与配位原子为氧的配体生成的配合物很少；铑的多种价态中 +1 和 +3 是重要的氧化态，而 +3 氧化态最为常见，其含氮配合物与 Co（Ⅲ）的相应配合物相似；铱对酸的化学稳定性很高，不溶于普通的酸，甚至不溶于王水。+3 和 +4 为铱的主要氧化态，铱（Ⅲ）可与各种配体生成配位阳离子、配位阴离子及电中性配合物，而且配位数为 6；锇和钌是 8 种贵金属中氧化态最多的两种元素，可以形成 0～+8 多种氧化数，+4、+6 和 +8 是锇的常见氧化态，+2、+3、+4、+6 和 +8 是钌的常见氧化态，其中 +3 价态最为稳定。

在本节中将分别对已广泛应用的几种重要贵金属简单化合物和在有机合成反应中有重要应用的贵金属有机化合物进行较为详细的介绍，而对其他一些贵金属化合物只进行简要的分类列表。

1.1　常见的几种重要贵金属简单化合物

1.1.1　贵金属氧化物

1）氧化银　分子式：Ag_2O；相对分子质量：231.74；理化性质：棕色粉末。在 60～80℃ 干燥后几乎为黑色。相对密度 $d^{16.6}=7.143$。于 230℃ 分解，遇光、热分解。微溶于水呈碱性反应。溶于酸、氰化钾溶液和氨水。在碱性下，甲醛溶液可将氧化银还原为金属银。

制备方法：$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$

用途：用作分析试剂、催化剂、防腐剂、电子器件材料；用于有机合成。

2）氧化铂　分子式：$PtO_2 \cdot H_2O$；相对分子质量：245.10；理化性质：黑色粉末，熔点 450℃（无水）。不溶于水，溶于浓酸。加热时溶于氢氧化钾稀溶液。

制备方法：$H_2PtCl_6 + 4NaNO_3 \longrightarrow PtO_2 + 2HCl + 4NaCl + 4NO_2 + O_2$

用途：广泛应用于制药行业和化工行业；用作加氢、脱氢催化剂。

3）氧化钯　分子式：PdO；相对分子质量：122.40；理化性质：黑色粉末，熔点 870℃，空气中稳定。

制备方法：可由硝酸钯灼烧或海绵钯灼烧或二氯化钯溶液与强碱溶液加热制得。

用途：可以用作某些反应的催化剂；芳香烃醛脱羧作用；吸氢制备添加剂；电子工业中低阻值范围的电阻；电位器等元件配料用原料和电子工业厚膜线路材料。

4）三氧化铑　分子式：Rh_2O_3；相对分子质量：253.81；理化性质：灰色结晶或无定形粉末，相对密度 8.20。于1 100～1 150℃分解为金属铑和氧。不溶于水、酸、王水和碱溶液。

制备方法：$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 \longrightarrow 2Na_3RhCl_6$

$Na_3RhCl_6 + 3NaOH \longrightarrow Rh(OH)_3 + 6NaCl$

$2Rh(OH)_3 \longrightarrow Rh_2O_3 + 3H_2O$

用途：用于铑盐制造；催化剂制备；电镀探照灯反射镜、表壳、工艺品、徽章等的制造。

5）四氧化锇　分子式：OsO_4；相对分子质量：254.20；理化性质：白色或微黄色结晶。相对密度 $d^{22}=4.906$。沸点 130℃，微溶于水；溶于四氯化碳、乙醇、乙醚及氨水中。有强氧化作用。水中溶解度：

t/℃	0	15	25
OsO_4 %	5.00	5.70	6.56

制备方法：$Os + 2O_2 \longrightarrow OsO_4$

用途：用作催化剂、氧化剂。

6）二氧化钌　分子式：RuO_2；相对分子质量：133.07；理化性质：深蓝色结晶。相对密度 6.97。加热至 1 400℃ 分解。不溶于水和酸，溶于熔融碱并生成钌酸盐。

制备方法：$2(NH_4)_2RuCl_6 + 7O_2 \longrightarrow 2RuO_2 + 12HCl + 2H_2O + 4NO_2$

用途：用于钌盐和催化剂制备。

7）二水合氧化铱　分子式：$IrO_2 \cdot 2H_2O$；相对分子质量：260.2；理化性质：黑色晶体。

制备方法：$IrCl_4$ 或 H_2IrCl_6 与 KOH 反应后加热制得。

用途：是铱系电阻浆料中的导电相材料。

1.1.2　贵金属卤化物

1）氯化亚金　分子式：AuCl；相对分子质量：232.42；理化性质：淡黄色结晶。相对密度 7.4，170℃开始分解，在 289℃以上分解为金和氯。溶于水并分解。

制备方法：$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$

$HAuCl_4 \longrightarrow AuCl + HCl + Cl_2$

用途：用作光谱分析试剂。

2）三氯化铱　分子式：$IrCl_3$；相对分子质量：298.58；理化性质：暗橄榄绿色粉末。相对密度 5.30，763℃ 分解，不溶于水、酸及碱。

制备方法：$2Ir + 3Cl_2 \longrightarrow 2IrCl_3$

用途：用作氯化反应和聚合反应的催化剂。

3）四氯化铂　分子式：$PtCl_4$；相对分子质量：336.90；理化性质：红褐色结晶，易潮解。相对密度 $d_4^{25}=4.303$。370℃分解为二氯化铂及氯气。溶于水，25℃时 100 g 饱和溶液含四氯化铂 58.7 g。溶于盐酸、乙醇、丙酮，微溶于乙酸、三氯甲烷。

制备方法：$3H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow 3PtCl_4 + 6HCl + 6H_2O$

用途：用作分析试剂、催化剂、电镀。

4）三氯化铑　分子式：$RhCl_3$；相对分子质量：209.26；理化性质：红褐色粉末，相对密度 5.4，加热至 450～500℃ 分解，于 800℃ 升华。不溶于水和酸，溶于碱和氰化物溶液。

制备方法：$2Rh + 3Cl_2 \longrightarrow 2RhCl_3$

用途：用于铑化合物制备。

5）三氯化钌　分子式：$RuCl_3$；相对分子质量：207.43；理化性质：无水物有两种异构体。α型为具有光泽的黑色板状结晶。β型为暗褐色粉末。相对密度3.11。β型约在450℃转变为α型，高于500℃时分解。不溶于冷水，在热水中分解，溶于盐酸，略溶于乙醇，不溶于二硫化碳。

制备方法：$2Ru + 3Cl_2 \longrightarrow 2RuCl_3$

用途：用作分析试剂。用于亚硫酸盐的测定、电极涂层材料。

6）氯化银　分子式：AgCl；相对分子质量：143.32；理化性质：白色结晶，见光变紫渐转黑，相对密度5.56，熔点455℃，沸点1 550℃。难溶于水和稀酸。稍溶于氢氧化钠和氯化铵溶液。易溶于煮沸的浓盐酸、氨水、氰化钾、硫代硫酸钠等溶液中。

制备方法：$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl + HNO_3$

用途：用作分析试剂、光谱分析中用作缓冲剂以提高稀土元素的灵敏度、光度测定。用于照相和电镀业。

7）氟化银　分子式：AgF；相对分子质量：126.87；理化性质：无色片状结晶，相对密度$d^{15.5}$ 5.852。熔点435℃，沸点约1 159℃。溶于水，有强吸湿性，见光变黑。水中溶解度：

t/℃	0	10	20	39.5	50	108
AgF%	46.18	54.50	63.23	68.95	68.35	67.2

制备方法：$Ag_2O + 2HF \longrightarrow 2AgF + H_2O$　或　$Ag_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2AgF + CO_2 + H_2O$

用途：用作分析试剂、防腐剂及消毒剂。

8）溴化银　分子式：AgBr；相对分子质量：187.78；理化性质：浅黄色粉末，遇光变暗。相对密度$d^{25} = 6.473$。熔点432℃。1 300℃以上分解。不溶于水和乙醇，溶于氰化钾、硫代硫酸钠及氯化钠等溶液，略溶于氨水。

制备方法：$AgNO_3 + KBr \longrightarrow AgBr + KNO_3$

用途：用于分析试剂，铷的微量分析。用于照相制版、电镀业等。

9）碘化银　分子式：AgI；相对分子质量：234.77；理化性质：亮黄色无定形粉末，见光逐渐变黑。熔点558℃，沸点1 506℃。几乎不溶于水、氨水及稀酸，溶于浓碘化钾、硫代硫酸钾、硫代硫酸钠溶液和甲胺中。

制备方法：$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI + KNO_3$

用途：用作分析试剂，可用于铯的微量分析、照相业、制药工业及人工降雨。

1.1.3　贵金属盐类

1）硝酸银　分子式：$AgNO_3$；相对分子质量：169.87；理化性质：斜方晶系无色板状结晶。相对密度4.352（19℃）。熔点212℃。在100 mL水中的溶解度为122 g（0℃），215 g（20℃）。略溶于乙醇或丙酮，但难溶于苯。对光较为稳定，但接触有机物时易被还原而游离出金属银。

制备方法：主要采用酸解法，即由金属银与硝酸直接反应而得。根据所用银原料的纯度不同，酸解法生产硝酸银通常有纯银法和杂银法两种生产工艺。

用途：是白银深加工的第一个产品，主要用于制作照相底片、制镜、电镀、印刷、医药、电子工业，是分析化学常用试剂，也是制备其他含银物质的基础原料。

2）硫酸银　分子式：Ag_2SO_4；相对分子质量：311.79；理化性质：斜方晶系白色晶体或结晶性粉末，相对密度5.46（15℃），熔点为660℃，分解温度1 085℃，微溶于水。

制备方法：可以直接法和间接法两种方法生产，$AgNO_3$与$(NH_4)_2SO_4$的复分解反应是最常用的方法。

用途：主要用于压电陶瓷浆料、部分电镀产品和热敏电阻等产品生产。

3）氰化银钾　分子式：$KAg(CN)_2$；相对分子质量：198.97；理化性质：白色晶状粉末，易溶于水。遇酸生成氢氰酸和相应的银化合物，剧毒。

制备方法：主要有电解法、中间产物法和直接法。而鼓氧氰化法是简单易行、生产成本低、产品纯度高的重要直接生产法。

用途：是镀银及其合金工艺中一种十分重要的银盐。

4）氰化亚金钾　分子式：$KAu(CN)_2$；相对分子质量：288.1；理化性质：无色结晶，易溶于水，微溶于醇，不溶于醚，是剧毒品。

制备方法：主要有电解法、雷金酸法和直接氰化法。其中雷金酸法是目前生产氰化亚金钾的主要方法。

用途：是镀金及其合金生产工艺中一种十分重要的化学试剂。

5）氯铂酸钾　分子式：K_2PtCl_6；相对分子质量：486.00；理化性质：黄色难溶于水的结晶性粉末，不溶于乙醇。在100 g水中的溶解度：0.74 g（0℃）、0.90 g（10℃）、1.12 g（20℃）、2.17 g（50℃）、3.79 g（80℃）、5.13 g（100℃）。

制备方法：将氯铂酸和氯化钾在水溶液中混合就可以制得。

用途：常用的氯铂酸盐，利用氯铂酸根的性质将氯铂酸制成盐类，易于保存和运输等。

6）顺式－二亚硝基二胺铂（Ⅱ）　分子式：*cis*－$(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$；相对分子质量：321.16；理化性质：浅黄色结晶，在200℃就发生爆炸性分解。难溶于水，易溶于氨水。

制备方法：将冷的$K_2[Pt(NO_2)_4]$水溶液按化学理论量用20%氨水处理，即可出现大量针状结晶析出。

用途：是无氰电镀中镀铂最常用的试剂之一，所得镀层硬度高、电阻小，可以钎焊。常用于电子元器件的表面镀铂。

7）二氯四氨钯（Ⅱ）　分子式：$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$；相对分子质量：263.48；理化性质：无色透明柱状结晶。易溶于水，水溶液在冷时稳定，但长时间加热会分解。

制备方法：将二水合氯化钯（Ⅱ）用水溶解，加入过量浓氨水制得。

用途：电镀试剂。

8）硝酸钯（Ⅱ）　分子式：$Pd(NO_3)_2$；相对分子质量：230.72；理化性质：深棕红色结晶，空气中极易潮解。

制备方法：直接以酸解法制备。

用途：作为能溶于水的钯盐，主要用于制备其他含钯化合物，且在催化剂中广泛用作Pd的前躯体化合物。

9）二硝基四氨合钯（Ⅱ）　分子式：$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$；相对分子质量：298.55；理化性质：无色柱状晶体。

制备方法：硝酸钯氨解法制得。

用途：是镀钯的原料之一。

10）四氯合钯（Ⅱ）酸钾　分子式：K_2PdCl_4；相对分子质量：326.41；理化性质：黄色或棕色柱状结晶。可溶于热水，难溶于冷水。向热的水溶液加乙醇，生成金黄色叶状结晶。

制备方法：在氯亚钯酸的溶液中加入过量的氯化钾固体，使其生成相应的钾盐，经结晶而得产品。

用途：是制备其他钯化合物的重要起始原料，在许多场合可以替代二氯化钯。

11）硫酸铑　分子式：$Rh_2(SO_4)_3$；相对分子质量：493.98；理化性质：四水合物或六水合物为红褐色玻璃状物

质，吸湿性强，在208℃时分解变成褐色，一般认为，由于本品含有硫酸盐络合物，所以在其水溶液中加入钡盐不会生成沉淀；十五水合物或十四水合物为淡黄色粉末，可溶于水，本品系水络合物，所以用钡盐水溶液可以将所有的硫酸根沉淀出来。

制备方法：将金属铑制成氢氧化铑后，用硫酸酸化而得。

用途：铑工艺中最常用的铑盐。

12）钌酸钾　分子式：K_2RuO_4；相对分子质量：243.26；理化性质：具有绿色金属光泽的黑色柱状结晶。其薄片透光时为红色，有潮解性。在真空、440℃时也不分解，易溶于水，水溶液不稳定，易分解而生成四氧化钌的黑色沉淀。

制备方法：可由四氧化钌和氢氧化钾制得，或由金属钌粉、氯酸钾或硝酸钾，与氢氧化钾制得。

用途：镀钙工艺中常用钌盐之一。

13）氯铱（Ⅳ）酸铵　分子式：$(NH_4)_2[IrCl_6]$；相对分子质量：441.02；理化性质：红褐色结晶，稍溶于水，200℃分解。

制备方法：根据溶解金属铱的制造方法不同，分为高温氯化法和碱熔法两种。

用途：用于制造涂层电极，是重要的化工催化剂及铱试剂原料。

1.2 贵金属有机配合物

1.2.1 银有机配合物

（1）三氟乙酸银

结构式：$CF_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Ag$

分子式：$C_2F_3AgO_2$；相对分子质量：220.89；理化性质：无色晶体，溶于乙醚。

合成方法：

$$Ag_2O+CF_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+H_2O \longrightarrow CF_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Ag+Ag(OH)_2$$

用途：用作催化剂。还可用作合成试剂，制备芳香族碘化物。

（2）二甲基氯化银镁

结构式：$(H_3C)_2Ag\cdot Mg\cdot Cl$

分子式：$C_2H_6AgClMg$；相对分子质量：197.64；理化性质：不稳定，对潮气敏感。溶于乙醚、苯、四氢呋喃。

合成方法：

$$AgBr\cdot 3LiBr+2CH_3MgCl \longrightarrow (H_3C)_2Ag\cdot Mg\cdot Cl+MgBrCl+3LiBr$$

用途：用作立体选择性的烃基化银试剂，与炔腈反应可制取手征性的氰基烯烃衍生物。

（3）异丁烯基银

结构式：$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-Ag$

分子式：C_4H_7Ag；相对分子质量：162.98；理化性质：无色固体，不稳定，室温下分解析出银，溶于乙醇和甲醇。

合成方法：$[(CH_3)_2C=CH-]_3Al+3AgNO_3 \longrightarrow 3(CH_3)_2C=CHAg+Al(NO_3)_3$

用途：利用其分解后生成的二烯和金属银聚合于金属表面，成为含银涂料，用于贵重装饰品的制造。

（4）苯基银

结构式：C_6H_5-Ag（苯环—Ag）

分子式：C_6H_5Ag；相对分子质量：184.98；理化性质：白色固体。室温下比其硝酸银的络合物稳定，在干燥空气中放置一天或在氮气中放置数天不分解。

合成方法：

$$(C_6H_5)_2Zn+2AgNO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_5-Ag+Zn(NO_3)_2$$

用途：作为芳基化试剂优于苯基锌（或铝、锡）；热裂后可制得联苯。

（5）硝酸银-3-己炔络合物

结构式：

$$AgNO_3\cdot \begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array}$$

分子式：$C_6H_{10}AgNO_3$；相对分子质量：252.04；理化性质：无色固体，温热时容易放出3-己烷。

合成方法：

$$AgNO_3+\begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array} \longrightarrow AgNO_3\begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array}$$

用途：用作固体燃料添加剂。

（6）高氯酸银-3-己炔络合物

结构式：$(AgClO_4)_3\cdot \begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array}$

分子式：$C_6H_{10}Ag_3Cl_3O_{12}$；相对分子质量：672.13；理化性质：白色粉末固体，溶于水、乙醇。易分解。

合成方法：

$$3AgClO_4+\begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array} \longrightarrow (AgClO_4)_3\cdot \begin{array}{l} C-CH_2CH_3 \\ \||| \\ C-CH_2CH_3 \end{array}$$

用途：用作高能燃料添加剂。

（7）2-甲苯基银

结构式：苯环邻位取代 —Ag，—CH_3

分子式：C_7H_7Ag；相对分子质量：199.01；理化性质：无色结晶，溶于苯、四氢呋喃，不溶于乙醚、戊烷。室温下缓慢分解，分解温度91℃。

合成方法：

$$(2\text{-}CH_3C_6H_4)_2Zn+2AgNO_3 \longrightarrow 2\,(2\text{-}CH_3C_6H_4Ag)+Zn(NO_3)_2$$

用途：用作催化剂、还原剂。

（8）3-甲基银

结构式：苯环间位取代 —Ag，—CH_3

分子式：C_7H_7Ag；相对分子质量：199.01；理化性质：无色结晶。溶于四氢呋喃、苯，不溶于乙醚、石油醚和戊烷。室温下慢慢分解，分解温度82℃。

合成方法：

$[CH_3C_6H_4]_2Zn + 2AgNO_3 \longrightarrow 2\,CH_3C_6H_4Ag + Zn(NO_3)_2$

用途：用作还原剂、催化剂。作为芳基化试剂可用于制取间甲苯基衍生物。

(9) 4－甲苯基银

结构式：$4-CH_3C_6H_4Ag$

分子式：C_7H_7Ag；相对分子质量：199.01；理化性质：无色固体结晶。溶于热的四氢呋喃、苯，不溶于石油醚、戊烷、乙醚。室温下慢慢分解，分解温度78℃。

合成方法：$[4-CH_3C_6H_4]_2Zn + 2AgNO_3 \longrightarrow 2\,(4-CH_3C_6H_4Ag) + Zn(NO_3)_2$

用途：用作还原剂、催化剂、芳基化试剂。

(10) 2，6－二甲苯基银

结构式：$2,6-(CH_3)_2C_6H_3Ag$

分子式：C_8H_9Ag；相对分子质量：213.04；理化性质：无色固体，不溶于冷的乙醚、戊烷、石油醚、苯、四氢呋喃。室温下慢慢分解，分解温度170℃。对光不灵敏。

合成方法：

$[2,6-(CH_3)_2C_6H_3]_2Zn + 2AgNO_3 \longrightarrow 2\,(2,6-(CH_3)_2C_6H_3Ag) + Zn(NO_3)_2$

用途：用作有机合成试剂，制备2，6－二甲苯基金属有机化合物。

(11) 双（五氟苯基）银锂

结构式：$C_6F_5-Ag\cdot Li-C_6F_5$

分子式：$C_{12}F_{10}AgLi$；相对分子质量：448.93；理化性质：淡红色结晶，熔点68～74℃。在干燥的氮气中熔点为80℃。对潮气敏感。溶于乙醚、苯、四氢呋喃。

合成方法：$2C_6F_5Li + AgCl \longrightarrow C_6F_5Ag\cdot LiC_6F_5 + LiCl$

用途：用作芳基化试剂，制备五氟苯基的化合物。

(12) 高氯酸银－2－丁炔络合物

结构式：$AgClO_4\cdot 3\,(CH_3C\equiv CCH_3)$

分子式：$C_{12}H_{18}AgClO_4$；相对分子质量：369.62；理化性质：白色粉末，易爆炸。溶于水、戊炔、丁炔、己炔。

合成方法：$AgClO_4 + 3CH_3C\equiv CCH_3 \longrightarrow AgClO_4\cdot 3\,(CH_3C\equiv CCH_3)$

用途：用作有机合成试剂，制备高氯酸的烃基配合物。还可用作固体燃料添加剂。

(13) 二苯基银锂乙醚络合物

结构式：$[C_6H_5]_2AgLiO(CH_2CH_3)_2$

分子式：$C_{16}H_{20}AgLiO$；相对分子质量：343.17；理化性质：白色结晶，对氧和湿气非常灵敏，在空气中几秒内即可分解，室温缓慢分解。溶于乙醚、四氢呋喃。

合成方法：

$C_6H_5Ag + C_6H_5Li \xrightarrow{乙醚} [C_6H_5]_2AgLiO(CH_2CH_3)_2$

用途：失去乙醚后为二苯基银锂，可用作还原剂和芳基化试剂，对烯烃进行选择性还原而制得羰基化合物。

(14) 1，5－环壬二烯－硝酸银

结构式：$(C_9H_{14})Ag(NO_3)_2Ag(C_9H_{14})$

分子式：$C_{18}H_{28}Ag_2N_2O_6$；相对分子质量：584.22；理化性质：白色固体，不溶于一般有机溶剂。熔点184～185℃（分解）。

合成方法：

$2C_9H_{14} + 2AgNO_3 \longrightarrow (C_9H_{14})Ag(NO_3)_2Ag(C_9H_{14})$

用途：用作络合催化剂，用于生物活性物质的合成。

(15) 环戊二烯基银三苯基膦

结构式：$C_5H_5-Ag-P(C_6H_5)_3$

分子式：$C_{23}H_{20}AgP$；相对分子质量：435.27。

合成方法：

$CF_3SO_3Ag + C_5H_5Na \longrightarrow C_5H_5Ag + CF_3SO_3Na$

$C_5H_5Ag + (C_6H_5)_3P \longrightarrow C_5H_5Ag\cdot P(C_6H_5)_3$

用途：用作精细有机合成试剂，制备芳基化合物和生物活性物质。还可以用作络合催化剂。

(16) 双［2－（二甲胺基）苯基铜］溴化银

结构式：$[2-(CH_3)_2NC_6H_4Cu]_4\cdot Ag_2Br_2$

分子式：$C_{12}H_{40}Ag_2Br_2N_4Cu_4$；相对分子质量：1 110.50；理化性质：亮棕色结晶，182～185℃分解。溶于苯、热的戊烷。

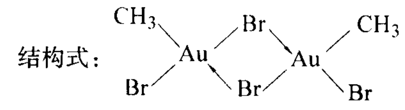
合成方法：

$$4\ [2-(N(CH_3)_2)C_6H_4Cu] + 2AgBr \longrightarrow [2-(N(CH_3)_2)C_6H_4Cu]_4 \cdot Ag_2Br_2$$

用途：用作催化剂，用于固氮催化研究。

1.2.2 金有机配合物

（1）一甲基二溴化金

结构式：

分子式：$C_2H_6Au_2Br_4$；相对分子质量：743.62；理化性质：深红色菱形结晶，通常以二聚体形式存在。极易溶于三氯甲烷而形成深红色溶液。

合成方法：$(CH_3)_2AuBr + Br_2 \longrightarrow CH_3AuBr + CH_3Br$

$2CH_3AuBr \longrightarrow (CH_3AuBr)_2$

用途：用作合成试剂，制备相应的氮、氧、膦络合物，皆为络合催化剂。

（2）三甲基金

结构式：$CH_3—Au(CH_3)—CH_3$

分子式：C_3H_9Au；相对分子质量：242.27；理化性质：游离的三甲基金很不稳定，在－40～－35℃分解。通常以聚合物存在于乙醚中。

合成方法：$AuBr_3 + 3CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_3Au + 3LiBr$

用途：用作合成试剂，高纯度镀金试剂。

（3）二甲基硫代乙醇酸金

结构式：$(CH_3)_2Au—S—CH_2—C(=O)OH$

分子式：$C_4H_9AuO_2S$；相对分子质量：318.16；理化性质：无色固体，溶于乙醚、乙醇、四氢呋喃。

合成方法：$(CH_3)_2AuBr + CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_3Au + LiBr$

$(CH_3)_3Au + HSCH_2COOH \longrightarrow (CH_3)_2AuSCH_2COOH + CH_4$

用途：用作合成试剂。

（4）一乙基二溴化金

结构式：$C_2H_5(Br)Au(\mu\text{-}Br)_2Au(Br)C_2H_5$

分子式：$C_4H_{10}Au_2Br_4$；相对分子质量：771.68；理化性质：无色粉末状固体。通常以二聚体形式存在，对潮气敏感。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳。

合成方法：$(C_2H_5)_2AuBr + 2Br \rightarrow C_2H_5AuBr_2 + C_2H_5Br$

用途：用作合成试剂。

（5）二甲基一碘化金

结构式：$(CH_3)_2Au(\mu\text{-}I)_2Au(CH_3)_2$

分子式：$C_4H_{12}Au_2I_2$；相对分子质量：707.90；理化性质：无色针状结晶。易形成聚合体。于 78.5℃熔化形成暗红色液体而产生强烈爆炸。不溶于水；溶于一般有机溶剂，但较难溶于石油醚（沸点 40～60℃）和乙醇。

合成方法：$2C_5H_5N \cdot AuCl_3 \longrightarrow (C_5H_5N)_2AuCl_2 + C_5H_5NAuCl$

$(C_5H_5N)_2AuCl_2 + CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_2AuI + MgCl_2 + C_5H_5N$

用途：用作合成试剂。

（6）二甲基一溴化金

结构式：$(CH_3)_2Au(\mu\text{-}Br)_2Au(CH_3)_2$

分子式：$C_4H_{12}Au_2Br_2$；相对分子质量：613.90；理化性质：长针状结晶，常以二聚体存在。易爆炸。熔点 68～69℃（分解）。溶于石油醚、乙醚和苯，不溶于水。

合成方法：

$$(CH_3)_2Au—CH_2—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3 + HBr \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2AuBr + CH_3—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3$$

用途：用作合成试剂，制得相应的胺、膦络合物。

（7）乙二胺基二甲基碘化金

结构式：$[(CH_3)_2Au(NH_2CH_2CH_2NH_2)]I$

分子式：$C_4H_{14}AuIN_2$；相对分子质量：414.07；理化性质：无色针状结晶。熔点 168℃（分解）。易溶于水、热乙醇，但在热乙醇中如长期煮沸将产生分解。不溶于石油醚。

合成方法：

$$(CH_3)_2AuI + H_2N—CH_2—CH_2—NH_2 \longrightarrow [(CH_3)_2Au(NH_2CH_2CH_2NH_2)]I$$

用途：用作合成试剂、催化剂。

（8）2－吡啶金

结构式：Au—(2-吡啶基)

分子式：C_5H_4AuN；相对分子质量：275.07；理化性质：纯品为亮黄色结晶固体，熔点 120～150℃（分解）。对光稍有敏感，对空气、水分稳定。不溶于大多数一般有机溶剂，但能从高沸点的碱性溶液如：[吡啶（最好）、二甲基正砜和二甲基甲酰胺] 中重结晶出来。

合成方法：$C_5H_4NLi + AuCl \cdot As(C_6H_5)_3 \longrightarrow C_5H_4NAu + LiCl + As(C_6H_5)_3$

用途：用作有机合成试剂，制备一系列的 2，2－联吡啶杂环化合物。

（9）二乙基硫氰化金

结构式：$(CH_3)_2Au—S—C\equiv N$

分子式：$C_5H_{10}AuNS$；相对分子质量：313.19。

合成方法：$(C_2H_5)_2AuBr + AgSCN \rightarrow (C_2H_5)_2AuSCN + AgBr$

用途：用于合成有机金络合物。

（10）顺二甲基氯化三甲基膦亚甲基金

结构式：$(CH_3)_2Au(Cl)-CH_2-P(CH_3)_3$

分子式：$C_6H_{17}AuClP$；相对分子质量：352.62；理化性质：无色结晶固体，纯品熔点107～110℃。遇水分解。不溶于乙醚、四氢呋喃、苯、四氯化碳、三氯甲烷。

合成方法：$(CH_3)_3P—CH_2—Au(CH_3)_3 + HCl \rightarrow (CH_3)_3P—CH_2—Au(CH_3)_2Cl + CH_4$

用途：用作有机合成试剂，与三甲基膦反应生成双三甲基膦 Wittig 试剂。

(11)（对氟苯基异腈基）氯化金

结构式：$F-C_6H_4-NCAuCl$

分子式：$C_7H_4AuClFN$；相对分子质量：353.54；理化性质：纯品为无色固体，熔点247～248℃（分解）。溶于四氯化碳、三氯甲烷及热的丙酮。

合成方法：

$$(CH_3)_2S-AuCl + F-C_6H_4-NC \rightarrow F-C_6H_4-NCAuCl + S(CH_3)_2$$

用途：用作有机合成试剂，与烃基 Grignard 试剂反应，可制备一系列烃基取代的有机化合物。

(12) 甲苯基二氯化金

结构式：$CH_3-C_6H_4-AuCl_2$

分子式：$C_7H_9AuCl_2$；相对分子质量：359.01；理化性质：纯品为黄色结晶固体。溶于苯、乙醇、乙醚、硝基甲烷，不溶于石油醚、四氯化碳。具有强还原性。与水形成含1个结晶水的络合物。

合成方法：

$$AuCl_3 + C_6H_5-CH_3 \rightarrow CH_3-C_6H_4-AuCl_2 + HCl$$

用途：用作有机合成试剂，与氯化氢作用，失去甲烷，得到含氯的新的膦、金 Wittig 试剂。还可制备含两个三甲基膦的 Wittig 试剂。

(13) 三甲基－三甲基膦亚甲基金（Ⅰ）

结构式：$CH_3-Au(CH_3)_2-CH_2-P(CH_3)_3$

分子式：$C_7H_{20}AuP$；相对分子质量：332.21；理化性质：无色结晶固体。熔点111～112℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃。

合成方法：$(CH_3)_3P=CH_2 + (CH_3)_2P—Au(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3AuCH_2P(CH_3)_3 + P(CH_3)_3$

用途：用作有机合成试剂，与氯化氢反应，失去甲烷，得到含氯的新的磷、金 Wittig 试剂。还可制备含两个三甲基膦的 Wittig 试剂。

(14) 苯乙炔基金

结构式：$C_6H_5-C\equiv CAu$

分子式：C_8H_5Au；相对分子质量：298.10；理化性质：亮黄色固体。熔点105℃（分解）。高于此温度迅速变黑。易爆炸，易聚合成四聚体。不溶于丙酮、乙醚。

合成方法：$AuCl_3 + KBr + SO_2 + H_2O \longrightarrow AuCl + K_2SO_4 + KBr$

$C_6H_5C\equiv CH + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5C\equiv CNa + CH_3COOH$

$AuCl + C_6H_5\equiv CNa \rightarrow C_6H_5C\equiv CAu + NaCl$

用途：用作合成试剂，制备苯乙炔基衍生物。与三苯基膦、三苯基胂、三烃胺反应生成相应的稳定的络合物。

(15) 甲基膦羟基苯甲酸二氯化金

结构式：$CH_3-C_6H_3(OH)-C(=O)-O-AuCl_2$

分子式：$C_8H_7AuCl_2O_3$；相对分子质量：419.02；理化性质：亮黄色结晶固体，熔点107℃（分解）。非常稳定。溶于乙醚、乙醇，不溶于石油醚和水。其乙醚溶液用碱或碳酸氢钠处理时迅速分解，析出金属金。

合成方法：

$$CH_3-C_6H_3(OH)-C(=O)-OH + AuCl_3 \rightarrow CH_3-C_6H_3(OH)-C(=O)-O-AuCl_2 + HCl$$

用途：用作还原剂、杀菌剂和合成试剂。

(16) 二甲基苯硫酚基金

结构式：$(CH_3)_2Au-S-C_6H_5$

分子式：$C_8H_{11}AuS$；相对分子质量：336.22；理化性质：淡黄色结晶固体，性质稳定。熔点132～134℃，138℃以上分解，溶于乙醚、苯、四氢呋喃。

合成方法：$(CH_3)_2AuBr + CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_3Au + LiBr$

$$(CH_3)_3Au + HS-C_6H_5 \rightarrow (CH_3)_2Au-S-C_6H_5 + CH_4$$

用途：用作合成试剂。

(17) 三甲基金－α－胺基吡啶

结构式：$(CH_3)_3Au \leftarrow N(C_5H_4)-NH_2$（胺基吡啶配位）

分子式：$C_8H_{15}AuN_2$；相对分子质量：336.22；理化性质：稳定络合物，但在热盐酸中分解。微溶于苯、石油醚，不溶于水。

合成方法：

$$(CH_3)_3Au + C_5H_4N-NH_2 \longrightarrow (CH_3)_3Au \leftarrow N(C_5H_4)NH_2$$

用途：利用它的稳定性，常以此种配合物的形式保存三甲基金。与盐酸作用，可制得二甲基氯化金。

(18) 二乙基－溴化金

结构式：$(C_2H_5)_2Au(\mu-Br)_2Au(C_2H_5)_2$

分子式：$C_8H_{20}Au_2Br_2$；相对分子质量：670.02；理化性质：无色结晶固体。熔点58～60℃（分解）。溶于水、乙醇和甲醇；不溶于石油醚。

合成方法：$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$

用途：用作合成试剂。分解后可制得一溴化金。

(19) 双（三甲基金）乙基二胺

结构式：

$$(CH_3)_3Au \leftarrow NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 \rightarrow Au(CH_3)_3$$

分子式：$C_8H_{26}Au_2N_2$；相对分子质量：544.30。

合成方法：$(CH_3)_2AuBr + CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_3Au + LiBr$

$2(CH_3)_3Au + NH_2CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow (CH_3)_3AuNH_2CH_2NH_2Au(CH_3)_3$

用途：利用它的稳定性，常以此种络合物的形式保存三甲基金。与盐酸作用可制得二甲基氯化金。

(20) 顺二甲基－三甲基膦－三甲基膦亚甲基氯化金(Ⅲ)

结构式：$(CH_3)_2Au[\overset{+}{P}(CH_3)_3][P(CH_3)_3]-CH_2 \cdot Cl^-$

分子式：$C_9H_{26}AuClP_2$；相对分子质量：428.71；理化性质：无色固体。熔点111℃（分解）。极易吸收水分而潮解。溶于二氯甲烷，不溶于石油醚。

合成方法：$(CH_3)_3Au-CH_2-P(CH_3)_3 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2-Au(Cl)-CH_2-P(CH_3)_3 + CH_4$

$(CH_3)_2-Au(Cl)-CH_2-P(CH_3)_3 + P(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_2Au-P(CH_3)_3-CH_2-P(CH_3)_3Cl$

用途：用作合成试剂（Wittig试剂）。

(21) 三甲基金－苄胺

结构式：$(CH_3)_3Au \leftarrow NH_2-CH_2-C_6H_5$

分子式：$C_{20}H_{18}AuN$；相对分子质量：349.26；理化性质：白色针状结晶固体，熔点51.5～53℃。溶于乙醚、苯和石油醚。

合成方法：

$(CH_3)_3Au\ NH_2-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_3Au \leftarrow NH_2-CH_2-C_6H_5$

用途：利用它的稳定性，常以此种络合物形式保存三甲基金。与盐酸反应得二甲基氯化金。

(22) 二新戊基溴化金

结构式：$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-Au(Br)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$

分子式：$C_{10}H_{22}AuBr$；相对分子质量：419.19；理化性质：无色结晶固体。熔点121.5～123℃。溶于乙醚、苯、热的石油醚，不溶于水。

合成方法：$AuBr_3 + 2(CH_3)_3C-CH_2MgCl \longrightarrow [(CH_3)_3C-CH_2]_2AuBr + 2MgBrCl$

用途：用作合成试剂。

(23) 顺二甲基－双－三甲基膦亚甲基溴化金

结构式：$[(CH_3)_2Au(CH_3-P(CH_3)_3)_2]Br$

分子式：$C_{10}H_{28}AuBrP_2$；相对分子质量：487.19；理化性质：无色固体，熔点205℃。溶于水，微溶于醇，不溶于一般有机溶剂。

合成方法：$2(CH_3)_3PCH_2 + [(CH_3)_2AuBr]_2 \rightarrow [(CH_3)_2Au(CH_2P(CH_3)_3)_2]Br$

用途：加热分解后得双（三甲基亚甲基膦）金试剂。用作合成试剂，可制备一系列含金Wittig试剂。

(24) 联苯二氯化金

结构式：$C_6H_5-C_6H_4-AuCl_2$

分子式：$C_{12}H_9AuCl_2$；相对分子质量：421.08；理化性质：黄色结晶固体，约于65℃分解。溶于乙醇、乙醚及氯化钠溶液，不溶于石油醚、水。易形成一个结晶水配合物。

合成方法：

$C_6H_5-C_6H_5 + AuCl_3 \rightarrow C_6H_5-C_6H_4-AuCl_2 + HCl$

用途：用作有机合成试剂，制备联苯基金的化合物。还可以用作催化剂。

(25) 间氟苯基（间氟苯基异腈基）金（I）

结构式：$m\text{-}FC_6H_4-NCAu-C_6H_4F\text{-}m$

分子式：$C_{13}H_8AuF_2N$；相对分子质量：413.19；理化性质：无色结晶固体，纯品熔点110～111℃（分解）。溶于乙醚、苯、四氢呋喃及热的甲醇和乙醇。

合成方法：

$m\text{-}FC_6H_4-MgBr + m\text{-}FC_6H_4-NCAuCl \rightarrow m\text{-}FC_6H_4-NCAu-C_6H_4F\text{-}m + MgBrCl$

用途：用作合成试剂，用于制备聚烯类化合物。

(26) 三（五氟苯基）金

结构式：$(C_6F_5)_3Au$

分子式：$C_{18}AuF_{15}$；相对分子质量：698.15；理化性质：无色固体。室温下能稳定地存在于乙醚中。

合成方法：$3C_6F_5-MgBr + AuCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3Au + MgBrCl + MgBr + MgCl_2$

用途：用作有机合成试剂，用于五氟苯基联苯的制备，同时析出金属金。与三苯基膦反应，制得三五氟苯基膦络合物。

(27) 二乙基－腈化金

结构式：

$$\begin{array}{ccccccc} & C_2H_5 & & & & C_2H_5 & \\ & | & & & & | & \\ H_5C_2- & Au & -C\equiv N\rightarrow & & & Au & -C_2H_5 \\ & \uparrow & & & & | & \\ & N & & & & C & \\ & ||| & & & & ||| & \\ & C & & & & N & \\ & | & & & & \downarrow & \\ H_5C_2- & Au & \leftarrow N\equiv C- & & & Au & -C_2H_5 \end{array}$$

分子式：$C_{20}H_{40}Au_4N_4$；相对分子质量：1 124.52；理化性质：无色针状结晶。通常以四聚体形式存在。于103～105℃熔解为清亮的液体。溶于乙醚、苯、三氯甲烷、四氯化碳，难溶于石油醚和醇，不溶于水。

合成方法：$4(C_2H_5)_2AuBr + 4AgCN \longrightarrow [(C_2H_5)_2AuCN]_4 + 4AgBr$

用途：用作合成试剂和络合剂。

(28) 五氯苯基金－三苯基胂

结构式：$C_6Cl_5-Au\cdot As(C_6H_5)_3$

分子式：$C_{24}H_{15}AsAuCl_5$；相对分子质量：752.53；理化性质：无色结晶固体，熔点198℃（分解）。溶于丙酮、四氢呋喃和苯；微溶于乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳，不溶于乙醇、己烷。

合成方法：$C_6Cl_5MgBr + ClAuAs(C_6Cl_5)_3 \longrightarrow C_6Cl_5Au\cdot As(C_6Cl_5)_3 + MgClBr$

用途：用作络合催化剂、合成试剂。

(29) 五氟苯基（三苯基膦）金（Ⅰ）

结构式：$C_6F_5-Au\cdot P(C_6H_5)_3$

分子式：$C_{24}H_{15}AuF_5P$；相对分子质量：626.33；理化性质：无色结晶固体，熔点171～172℃，约于300℃分解，溶于乙醚、苯、四氢呋喃及热的己烷。

合成方法：$C_6F_5Br + Mg \longrightarrow C_6F_5MgBr$

$C_6F_5MgBr + ClAuP(C_6H_5)_3 \longrightarrow C_6F_5Au\cdot P(C_6H_5)_3 + MgBrCl$

用途：用作合成试剂，在四氯化碳中溴化后制得二溴五氟苯基金或一溴五氟苯基金。还可用作络合催化剂。

(30) 二溴（五氟苯基）（三苯基膦）金（Ⅲ）

结构式：$C_6F_5-AuBr_2\cdot P(C_6H_5)_3$

分子式：$C_{24}H_{15}AuBr_2F_5P$；相对分子质量：786.13；理化性质：无色结晶固体。熔点199～201℃。溶于四氯化碳、三氯甲烷及热的乙醇。

合成方法：$C_6F_5-Au\cdot P(C_6H_5)_3 + Br_2 \longrightarrow C_6F_5-AuBr_2\cdot P(C_6H_5)_3$

用途：用作合成试剂。

(31) 3，3－二甲基丁炔－1－金

结构式：$[(CH_3)_3C-C\equiv C-Au]_4$（四聚体）

分子式：$C_{24}H_{36}Au_4$；相对分子质量：1 112.1；理化性质：淡黄色结晶固体。熔点150℃（分解）。通常以四聚体形式存在，溶于苯、甲乙酮、三氯甲烷和己烷，微溶于冷的丙酮；不溶于甲醇、乙醇。

合成方法：$(CH_3)_3C-C\equiv CH + CH_3COONa \longrightarrow (CH_3)_3C-C\equiv CNa + CH_3COOH$

$(CH_3)_3C-C\equiv CNa + AuX \longrightarrow (CH_3)_3C\equiv CAu + NaX$

用途：用作有机合成试剂，与三烃基膦、三烃基胂、三烃基胺生成稳定的配合物及叔丁基乙炔的衍生物。

(32) 二正丙基－氰化金

结构式：

$$\begin{array}{ccccc} (H_7C_3)_2- & Au & -C\equiv N\rightarrow & Au & -(C_3H_7)_2 \\ & \uparrow & & | & \\ & N & & C & \\ & ||| & & ||| & \\ & C & & N & \\ & | & & \downarrow & \\ (H_7C_3)_2- & Au & \leftarrow N\equiv C- & Au & -(C_3H_7)_2 \end{array}$$

分子式：$C_{28}H_{56}Au_4N_4$；相对分子质量：1 236.76；理化性质：长针状无色结晶、熔点94～95℃、溶于乙醚、苯、三氯甲烷、四氯化碳，微溶于石油醚，不溶于醇和水。通常以四聚体形式存在。

合成方法：$NH(C_3H_7)_4AuBr_2 + HBr \longrightarrow (C_3H_7)_2AuBr_2 + (C_3H_7)_2NH\cdot HBr$

$(C_3H_7)_2AuBr_2 + 4AgCN \longrightarrow [(C_3H_7)_2AuCN]_4 + 4AgBr$

用途：用作合成试剂。与氮、膦、胂、氧的有机化合物生成稳定的金属络合物而析出金。

(33) 三（五氟苯基）金－三苯基膦

结构式：$(C_6F_5)_3Au\cdot P(C_6H_5)_3$

分子式：$C_{36}H_{15}F_{15}PAu$；相对分子质量：960.45；理化性质：无色固体。熔点243～246℃（分解）。对空气和潮气稳定。溶于乙醚、环己烷和苯。

合成方法：$3C_6F_5MgBr + ClAuP(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3Au\cdot P(C_6H_5)_3 + MgBrCl + 2MgBr$

用途：利用它的稳定性，常以此种配合物形式储存五氟苯基金。还可用作配合催化剂。

1.2.3 铂有机配合物

(1) 一甲基五碘化铂

结构式：I₃Pt—CH₃（I、I、I 与 CH₃ 连于 Pt）

$$\begin{array}{c} I \quad\; I \\ I-Pt-CH_3 \\ I \quad\; I \end{array}$$

分子式：CH_3I_5Pt；相对分子质量：844.63；理化性质：黑色晶体，难溶于乙酸乙酯或水。

合成方法：由三甲基碘化铂和甲基钠反应制得。

用途：用作催化剂，还可用作合成试剂，制备一甲基铂化合物。

(2) 环丙烷二氯化铂

结构式：

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ \triangleleft\!-\!Pt-Cl \end{array}$$

分子式：$C_3H_6Cl_2Pt$；相对分子质量：307.93；理化性质：亮棕色粉状固体。加热 100℃以上分解而不熔化，可自空气中吸收痕量的水。

合成方法：$PtCl_2 + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_6 \cdot PtCl_2$

用途：用作络合催化剂的配体。与吡啶、三苯膦、胺生成稳定的配合物，可用作络合催化剂，还可用作合成试剂。

(3) 双（丙烯二氯化铂）

结构式：

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH & CH \\ \| - Pt - Pt - \| \\ CH_2 \;|\; & |\; CH_2 \\ Cl & Cl \end{array}$$

分子式：$C_6H_{12}Cl_2Pt$；相对分子质量：545.26；理化性质：橙色结晶。

合成方法：$2HPtCl_3(C_2H_4) + 2\triangleright \longrightarrow [PtCl_2C_3H_5]_2 + 2CH_3$
$= CH_2 + 2HCl$

用途：为一重要的烯丙基试剂，用作合成试剂，制备烯丙基取代的系列衍生物。

(4) 三甲基氯化铂

结构式：

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-Pt-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$

分子式：C_3H_9ClPt；相对分子质量：275.66；理化性质：白色晶体。

合成方法：$Pt(CH_3)_4 + HCl \longrightarrow (CH_3)_3PtCl + CH_4$

用途：用作合成试剂，制备三甲基铂化合物。

(5) 三甲基碘化铂

结构式：

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-Pt-I \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

分子式：C_3H_9IPt；相对分子质量：367.11；理化性质：红棕色粉末，对水、空气稳定，溶于苯、丙酮、乙醚及四氢呋喃。

合成方法：$PtCl_4 + 3CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_3PtI + 2MgCl_2 + MgI_2$

用途：在有机合成中用作中间体，制备三甲基铂化合物。

(6) 四甲基铂

结构式：

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-Pt-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

分子式：$C_4H_{12}Pt$；相对分子质量：255.25；理化性质：六边形无色晶体。易溶于冷苯、丙酮、乙醚、石油醚（沸点 60～68℃），难溶于冷的乙醇、三氯甲烷。

合成方法：$(CH_3)_2Hg + 2Na \longrightarrow 2CH_3Na + Hg$

$(CH_3)_3PtI + CH_3Na \longrightarrow (CH_3)_4Pt + NaI$

用途：用作催化剂，还可用作合成试剂，制备六甲基二铂。

(7) 六甲基二铂

结构式：

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_3-Pt-Pt-CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

分子式：$C_6H_{18}Pt_2$；相对分子质量：480.42；理化性质：无色晶体。加热分解。极易溶于丙酮、苯及乙醚，微溶于石油醚，不溶于水。

合成方法：$2(CH_3)_3PtI + 2K \longrightarrow (CH_3)_3Pt-Pt(CH_3)_3 + 2KI$

用途：用作催化剂，使烯烃、炔烃聚合。

(8) 三甲基环戊二烯基铂

结构式：

$$\begin{array}{c} C_5H_5 \\ | \\ CH_3-Pt-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

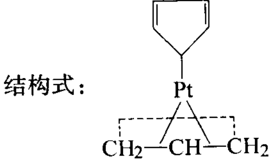
分子式：$C_8H_{14}Pt$；相对分子质量：305.31；理化性质：无色针状晶体。熔点 108℃。缓慢升华得数毫米长的砖形晶体。

合成方法：$(CH_3)_3PtI + C_5H_5Na \rightarrow (CH_3)_3PtC_5H_5 + NaI$

用途：用作络合催化剂，还可用作合成试剂，制备 σ－键环戊二烯铂化合物。

(9) 烯丙基（环戊二烯基）铂

结构式：



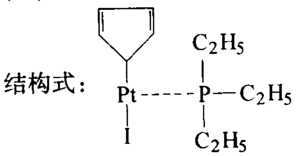
分子式：$C_8H_{10}Pt$；相对分子质量：301.27。

合成方法：$[CH_2 = CH - CH_3]PtCl + C_5H_5Na \longrightarrow C_5H_5PtC_3H_5 + NaCl$

用途：是络合催化剂的重要组分，与三苯膦、三苯胂、胺反应，生成稳定的配合物，是较好的一类络合催化剂。

(10) 环戊二烯基三乙基膦碘化铂

结构式：



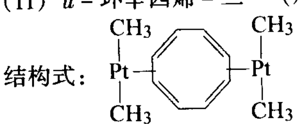
分子式：$C_{11}H_{20}IPPt$；相对分子质量：505.07；理化性质：橙色固体。熔点 88～90℃（分解），对空气稳定。

合成方法：$[(C_2H_5)_3P]_2Pt_2I_4 + 2Hg(C_5H_5)_2 \longrightarrow 2[(C_5H_5)(C_2H_5)_3P]PtI$

用途：用作合成试剂，与 Grignard 试剂反应，可制备一系列烃基环戊二烯基三乙基膦铂化合物。还可用作催化剂。

(11) u－环辛四烯－二－（双甲基铂Ⅱ）

结构式：



分子式：$C_{12}H_{20}Pt$；相对分子质量：554.50；理化性质：黄色针状晶体。加热至 161～175℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、乙醚，不溶于己烷。

合成方法：$C_8H_8PtI_2 + 4CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_2PtC_8H_8Pt(CH_3)_2 + C_8H_8 + 4MgI_2$

用途：用作催化剂，合成试剂。

(12) 六氯代铂二草蓊

结构式：[(⊕)]$_2$ $PtCl_6$

分子式：$C_{14}H_{14}Cl_6Pt$；相对分子质量：590.07；理化性质：亮棕色微晶粉末，不溶于乙醇、乙醚。

合成方法：$2C_7H_7Br + H_2PtCl_6 \longrightarrow (C_7H_7)_2PtCl_6 + 2HBr$

用途：用作催化剂。

(13) 反式-双（二乙基硒）氯化苯基铂

结构式：

```
H5C2    C6H5    C2H5
  |      |       |
  Se ---Pt------Se
  |      |       |
H5C2    Cl      C2H5
```

分子式：$C_{14}H_{25}ClPtSe_2$；相对分子质量：581.85；理化性质：无色针状晶体，熔点64℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷及热甲醇。

合成方法：$[Se(C_2H_5)_2]PtCl_2 + LiC_6H_5 \longrightarrow [Se(C_2H_5)_2]_2Pt(C_6H_5)Cl + LiCl$

用途：用作络合催化剂，使炔烃、烯烃聚合，形成环状化合物。

(14) 双（三叔丁基膦）铂

结构式：

```
            CH3               CH3
             |                 |
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
      CH3   |                 |    CH3
       |    |                 |     |
CH3—C—P———Pt———P—C—CH3
       |    |                 |     |
      CH3   |                 |    CH3
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
             |                 |
            CH3               CH3
```

分子式：$C_{24}H_{54}P_2Pt$；相对分子质量：599.81；理化性质：无色晶体。熔点237℃（分解）。对空气敏感。

合成方法：$P[C(CH_3)_3]_3 + K_2PtCl_4 \longrightarrow Pt[P-C(CH_3)_3]_2$

用途：用作合成试剂，与卤及卤烃发生加成反应，制备一系列立体选择性的有机铂化合物。与过渡金属（Cr、Mo、W）羰基化合物发生取代反应，制备铂的羰基化合物。还可用作络合催化剂。

(15) 反双（三叔丁基）氯化氢化铂

结构式：

```
            CH3               CH3
             |                 |
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
      CH3   |        H        |    CH3
       |    |        |        |     |
CH3—C—P———Pt———P—C—CH3
       |    |        |        |     |
      CH3   |        Cl       |    CH3
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
             |                 |
            CH3               CH3
```

分子式：$C_{24}H_{55}ClP_2Pt$；相对分子质量：636.26；理化性质：无色晶体，熔点215℃。

合成方法：$Pt[Pt-C(CH_3)_3]_2 + CHCl_3 \longrightarrow PtH(CCl_3)[Pt-C(CH_3)_3]_2$

$PtH(CCl_3)[Pt-C(CH_3)_3]_2 \longrightarrow PtHCl[Pt-C(CH_3)_3]_2 + (CCl2)$

用途：用作催化剂，还可用作合成试剂，使炔烃立体选择性的还原为烯烃。

(16) 反双（三叔丁基膦）碘化氢化铂

结构式：

```
            CH3               CH3
             |                 |
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
      CH3   |        H        |    CH3
       |    |        |        |     |
CH3—C—P———Pt———P—C—CH3
       |    |        |        |     |
      CH3   |        I        |    CH3
     CH3—C—CH3    CH3—C—CH3
             |                 |
            CH3               CH3
```

分子式：$C_{24}H_{55}IP_2Pt$；相对分子质量：727.71；理化性质：白色晶体，熔点195℃。对潮气敏感。

合成方法：将含碘的苯溶液加入到对（三叔丁基膦）铂的苯溶液中制得。

用途：用作催化剂，氢化还原剂，使炔烃立体选择性地还原为烯烃。

(17) u-环辛四烯-二-（双苯基铂（Ⅱ））

结构式：$(C_6H_5)_2$Pt—C_8H_8—Pt$(C_6H_5)_2$

分子式：$C_{32}H_{28}Pt_2$；相对分子质量：802.78；理化性质：亮黄色片状晶体。熔点155～165℃（分解）。在二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳及苯中具有中等溶解度，不溶于己烷。

合成方法：$2C_8H_8PtI_2 + 4C_6H_5MgI \longrightarrow (C_6H_5)_2PtC_8H_8Pt(C_6H_5)_2 + C_8H_8 + 4MgI_2$

用途：用作合成试剂，与三苯膦、吡啶形成稳定的络合物，可用作催化剂。

(18) 顺双（正氟苯基）双（三丁基膦）铂

结构式：

```
                  C6F5
C4H9               |              C4H9
  |                |               |
C4H9—P-----------Pt-----------P—C4H9
  |                |               |
C4H9               |              C4H9
                  C6F5
```

分子式：$C_{36}H_{54}F_{10}P_2Pt$；相对分子质量：933.81；理化性质：白色固体。熔点99～108℃，对空气稳定，溶于苯、乙醚、四氢呋喃；不溶于水和醇。

合成方法：$[P-(C_4H_9)_3]_2PtCl_2 + 2C_6F_5Li \rightarrow [P-(C_4H_9)_3]_2Pt(C_6F_5)_2 + 2LiCl$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的反应，制备五氟苯基取代化合物。

(19) 双（三苯胂）碳酸铂

结构式：

```
                 CO2
                  |
(C6H5)3As · Pt · As(C6H5)3
```

分子式：$C_{37}H_{30}As_2O_3Pt$；相对分子质量：867.60；理化

性质：白色晶体。加热至 190℃变成黄色；加热至 205℃分解并放出气体；在 225℃时则熔化为橙棕色油状物。

合成方法：$[As(C_6H_5)_3PtCl_2 + Ag_2CO_3 \longrightarrow [As(C_6H_5)_3As]_2PtCO_3 + 2AgCl$

用途：是一种重要的有机铂试剂，广泛应用于制备含氟烯烃、炔烃的铂络合催化剂。

(20) 双（三苯基胂）四氟乙烯铂

结构式：

分子式：$C_{38}H_{30}AsF_4Pt$；相对分子质量：907.61；理化性质：黄色晶体。熔点 179～181℃。溶于二氯甲烷、乙醚、苯，不溶于甲醇。

合成方法：$[(C_6H_5)_3As]_2PtCO_3 \longrightarrow [(C_6H_5)_3As]_2Pt(CF_2=CF_2) + CO_3^{2-}$

用途：用作合成试剂，如制备三氟乙烯基化合物。

(21) 双（三苯胂）溴代三氟乙烯铂

结构式：

分子式：$C_{38}H_{30}As_2BrF_3Pt$；相对分子质量：968.51；理化性质：白色晶体。实际在 160℃熔化并重新固化，然后在 230℃软化（分解）。溶于二氯甲烷、苯，不溶于石油醚、乙醚。

合成方法：$[(C_6H_5)_3As]_2Pt + CFBr \longrightarrow [(C_6H_5)_3As]_2Pt(CFBr=CF_2) + 2As(C_6H_5)_3$

用途：用作合成试剂，制备三氟溴乙烯取代化合物。

(22) 碘化三氟乙烯基双三苯膦铂

结构式：

分子式：$C_{38}H_{30}F_4IP_2Pt$；相对分子质量：946.61；理化性质：黄色针状结晶。熔点 248～251℃。

合成方法：$[P(C_6H_5)_3]Pt(C_2F_4) + LiI \longrightarrow [P(C_6H_5)_3]_2PtI(CF_2=CF_2) + LiOCH_3$

用途：用作合成试剂，制备三氟乙烯基铂化合物。还可用作催化剂。

(23) 三羰基三（三叔丁基膦）二铂

结构式：

分子式：$C_{39}H_{81}O_3P_3Pt_3$；相对分子质量：1 244.6；理化性质：橙红色晶体。长时间储存逐渐变为棕色，最后呈黑色，无熔点。溶于苯、乙醚、四氢呋喃，不溶于己烷。

合成方法：$3Pt[P(t-Bu)_3] + 3CO \longrightarrow Pt_3[P(t-Bu)_3]_3(CO)_3$

用途：用作合成试剂，制备羰基铂化合物。

(24) 双（三苯基胂）四氰乙烯铂

结构式：

分子式：$C_{40}H_{30}As_2N_4Pt$；相对分子质量：910.94；理化性质：白色晶体。熔点 > 300℃，溶于乙醚、苯，不溶于甲醇。

合成方法：$[(C_6H_5)_3As]_2PtCO_3 + (CN)_2C=C(CN)_2 \longrightarrow Pt[(C_6H_5)_3As]_2[(CN)_2C=C(CN)_2]$

用途：用作合成试剂，制备乙烯基羧酸酯、烯胺等化合物。

(25) 顺双（五氟苯基）双（三苯基胂）铂

结构式：

分子式：$C_{48}H_{30}As_2F_{10}Pt$；相对分子质量：1 141.71；理化性质：白色固体。熔点 220～250℃。溶于丙酮、二氯甲烷、苯，微溶于乙醇、乙醚。

合成方法：$[(C_6H_5)_3As]_2PtCl_2 + 2C_6F_5Li \longrightarrow [(C_6H_5)_3As]_2Pt(C_6F_5)_2 + 2LiCl$

用途：用作炔烃聚合催化剂，制备环状化合物。还可用作合成试剂。

1.2.4 钯有机配合物

(1) 双丙烯腈二氯化钯

结构式：

$CH_2 = CHCN$

$Cl—Pb—Cl$

$CH_2 = CHCN$

分子式：$C_6H_6Cl_2N_2Pd$；相对分子质量：283.44；理化性质：黄色晶体。不大稳定，室温下慢慢失去丙烯腈。

合成方法：$PdCl_2 + 2CH_2=CHCN \longrightarrow Pd(CH_2=CHCN)Cl_2$

用途：用作催化剂，使炔烃环化聚合生成环状化合物。

(2) 双烯丙基氯化钯

结构式：

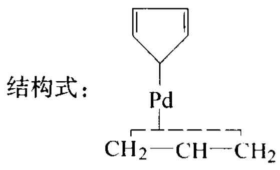
分子式：$C_6H_{10}Cl_2Pd_2$；相对分子质量：365.86；理化性质：黄色晶体。熔点 154～155℃。在空气中稳定。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、胺，不溶于水。

合成方法：$2PdCl_2 + 2CH_3CH=CH_2 \longrightarrow [(CH_2CHCH_2)PdCl]_2 + 2HCl$

用途：用作合成试剂，与 Grignard 试剂反应，制备烯丙基钯系列烃基衍生物。水解氧化可制备丙醛。

（3）烯丙基（环戊二烯基）钯

结构式：



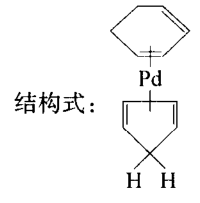
分子式：$C_8H_{10}Pd$；相对分子质量：212.58；理化性质：红色针状晶体。熔点 63～63.5℃。具有抗磁性，偶极矩低（<1.5D）。室温在空气中稳定数天，在冷冻器中可保持数周不变。易挥发，在 40℃（浴温）/3 999.66 Pa 升华。具有一种强烈且不愉快的气味。

合成方法：$[PdCl(CH_2=CH—CH_2)]_2 + 2C_5H_5Na \longrightarrow 2(C_3H_5)PdC_5H_5 + 2NaCl$

用途：用作合成试剂，广泛用于引入烯丙基的反应，制备烯丙基取代化合物。

（4）环己-1，3-二烯环戊二烯钯

结构式：



分子式：$C_{11}H_{14}Pd$；相对分子质量：252.65；理化性质：深红色晶体，具有芳香性。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、二氯甲烷。

合成方法：$[PdCl(C_6H_8)]_2 + 2C_5H_5Na \longrightarrow 2(C_6H_8)PdC_5H_5 + 2NaCl$

用途：用作合成试剂，用于改变电性反应，合成环己-1，3-二烯衍生物或取代环戊二烯化合物。

（5）环戊二烯基三乙基膦溴化钯

结构式：

分子式：$C_{11}H_{20}BrPPd$；相对分子质量：369.58；理化性质：绿色晶体，熔点 65～68℃，对空气稳定。溶于乙醚、苯。

合成方法：$[(C_2H_5)_3P]_2Pd_2Br_4 + 2C_5H_6Tl \longrightarrow 2(\pi-C_5H_5)[P(C_2H_5)_3]PdBr + 2TlBr$

用途：用作合成试剂，与 Grignard 试剂反应，制备一系列烃基环戊二烯基三乙基膦钯。

（6）二氯化二苯胺钯

结构式：

分子式：$C_{12}H_{14}Cl_2N_2Pd$；相对分子质量：363.58；理化性质：黄色固体。熔点 256～275℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯及四氯化碳。

合成方法：$(C_6H_5CN)_2PdCl_2 + C_6H_5—CH=N—C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5—NH_2)PdCl_2$

用途：用作合成试剂，与三烃基膦（胂）反应，制得稳定的络化物。还可用作络合催化剂。

（7）反式-双（二乙基硒）溴代（苯基）钯（Ⅱ）

结构式：

分子式：$C_{14}H_{25}BrPdSe_2$；相对分子质量：537.61；理化性质：白色晶体。熔点 73～75℃。

合成方法：$Pd[Se(C_2H_5)_2]_2Br_2 + C_6H_5MgBr \longrightarrow Pd[Se(C_2H_5)_2]_2Br(C_6H_5) + MgBr_2$

用途：用作合成试剂，制备二乙基硒苯基钯化合物

（8）双（三苯氧基膦）二氯化钯

结构式：

分子式：$C_{36}H_{30}O_6P_2PdCl_2$；相对分子质量：797.90；理化性质：白色晶体。熔点 168℃（分解）。易溶于四氢呋喃、三氯甲烷，不溶于四氯化碳、己烷、苯和水。

合成方法：$PdCl_2 + 2P(OC_6H_5)_3 \longrightarrow [(C_6H_5O)_3P]_2PdCl_2$

用途：用作合成试剂，制备三苯氧基膦钯催化剂。

（9）双（三苯基膦）二甲基钯

结构式：

分子式：$C_{38}H_{36}P_2Pd$；相对分子质量：661.08；理化性质：无色结晶，熔点 128℃（分解）。

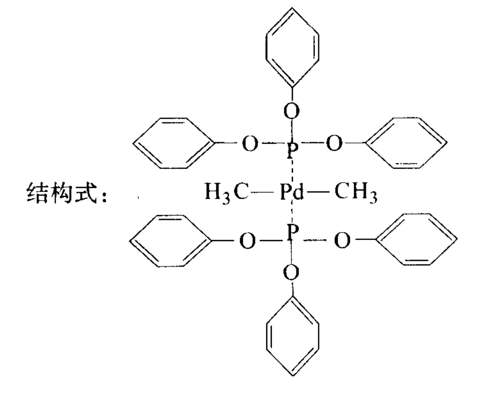
合成方法：$(C_6H_5CN)_2PdCl_2 + CH_3MgBr \longrightarrow [(C_6H_5CN)_2Pd(CH_3)_2]$

$[(C_6H_5CN)_2Pd(CH_3)_2] + 2(C_6H_5)_3P \longrightarrow [(C_6H_5)_3P]_2Pd(CH_3)_2 + C_6H_5CN$

用途：用作催化剂，使苯乙炔进行环化聚合，制备取代环状化合物。

（10）双（三苯基亚膦酸酯）二甲基钯

结构式：



分子式：$C_{38}H_{36}O_6P_2Pd$；相对分子质量：757.08；理化性质：无色长针状晶体。熔点96℃（分解）。在二氧六环、四氢呋喃中分解，在二氯甲烷中缓慢分解。

合成方法：$(C_6H_5CN)_2PdCl_2 + CH_3MgBr \longrightarrow [(C_6H_5CN)_2Pd(CH_3)_2]$

$[(C_6H_5CN)_2Pd(CH_3)_2] + 2(C_6H_5O)_3P \longrightarrow [(C_6H_5O)_3PPd(CH_3)_2] + C_6H_5CN$

用途：用作合成试剂，制备三苯基亚膦酸酯类钯化合物。还可用作催化剂，使苯乙炔聚合，制备环状化合物。

(11)（2，2-二氯乙烯基）双三苯膦氯化钯

结构式：

分子式：$C_{38}H_{31}Cl_3P_2Pd$；相对分子质量：762.38；理化性质：结晶固体，熔点310~312℃（分解）。

合成方法：$Cl_2C=CHCl + Pd[P(C_6H_5)_3]_4 \longrightarrow (CCl_2=CH-)(ClPd[P(C_6H_5)_3]_2 + 2P(C_6H_5)_3$

用途：用作合成试剂，如与苯反应制备二氯乙烯基苯。

(12) 三（三苯基膦）-羰基钯

结构式：

分子式：$C_{55}H_{45}OP_3Pd$；相对分子质量：921.31；理化性质：奶黄色固体。熔点110℃（分解）。溶于乙酰丙酮、丙酮、苯及甲苯，不溶于醚、己烷。

合成方法：$Pd(CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3)_2 + 3P(C_6H_5)_3 + CO \longrightarrow Pd(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$

用途：用作络合催化剂的配体。还可用作合成试剂，与氯丙烯反应，制备烯酮衍生物。

(13) 三-u-羰基-三（三苯基膦）三钯

结构式：$Pd_3(CO)_3[(C_6H_5)_3P]_3$；分子式：$C_{57}H_{45}O_3P_3Pd_3$；相对分子质量：1 190.13；理化性质：红色晶体。熔点73℃（分解）。溶于苯、甲苯、二甲苯，不溶于乙醚、己烷。

合成方法：$3Pd(CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3)_2 + 3P(C_6H_5)_3 + 3CO \longrightarrow Pd_3(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_3$

用途：用作催化剂、合成试剂。

(14) 对甲氧基苯基异氰基三［三（对）氯苯基］膦钯

结构式：

分子式：$C_{62}H_{43}Cl_9NOP_3Pd$；相对分子质量：1 336.42；理化性质：无色晶体，加热至90~100℃分解。对空气稳定。溶于苯，不溶于醇。

合成方法：$(CH_3O-C_6H_4-CN)_2Pd + 3P(Cl-C_6H_4)_3 \longrightarrow (CH_3OC_6H_4CN[P(Cl-C_6H_4)_3]_3 + CH_3OC_6H_4CN)$

用途：用作合成试剂、催化剂。

(15) 四-三苯基膦钯

结构式：

分子式：$C_{72}H_{60}P_4Pd$；相对分子质量：1 154.4；理化性质：黄色固体。熔点100~105℃。在空气中仅短时间稳定，延长暴露时间，颜色由黄色变成橙色。

合成方法：$Pd(NO_3)_2 + 9P(C_6H_5)_3 \longrightarrow [P(C_6H_5)_3]_4Pd + 5PO(C_6H_5)_3 + N_2O$

用途：用作合成试剂和催化剂。

(16) 四-三对氯苯基膦钯

结构式：

分子式：$C_{72}H_{48}Cl_{12}P_4Pd$；相对分子质量：1 568.4；理化性质：黄色晶体，熔点120～160℃。对空气稳定。溶于三氯甲烷、苯，不溶于乙醇。

合成方法：$2[(ClC_6H_4)_3P]_2PdCl_2 + 4(Cl-C_6H_4)_3P + 5H_2NNH_2 \rightarrow 2[(Cl-C_6H_4)_3P]_4Pd + 4H_2NNH_2HCl + N_2$

用途：用作合成试剂，制备对氯苯基三苯基膦钯络合物。还可用作催化剂。

(17) 四－三苯亚膦酸酯钯

结构式：

分子式：$C_{72}H_{60}O_{12}P_4Pd$；相对分子质量：1 347.60；理化性质：白色针状结晶。熔点120～130℃。对空气稳定。溶于苯、乙醚及四氢呋喃。

合成方法：$4P(C_6H_5O)_3 + (CH_3-C_6H_4-CN)_2Pd \longrightarrow [P(C_6H_5O)_3]_4Pd + 2(CH_3-C_6H_4-CN)$

用途：用作合成试剂，制备三苯基膦酸酯钯的系列络合物。还可用作催化剂。

(18) 四－三苯基胂钯

结构式：

分子式：$C_{72}H_{60}As_4Pd$；相对分子质量：1 131.40；理化性质：无色晶体。熔点80～100℃。对空气稳定。溶于苯、二氯甲烷，不溶于石油醚。

合成方法：$(CH_3-C_6H_4-CN)_2Pd + 4As(C_6H_5)_3 \longrightarrow [(C_6H_5)_3As]_4Pd + 2CH_3-C_6H_4-CN$

用途：在有机合成中用作中间试剂，制备一系列三苯胂钯配合物。还可用作络合催化剂。

1.2.5　铑有机配合物

(1) π－环戊二烯基二溴化铑（Ⅱ）

结构式：

分子式：$C_6H_5Br_2Rh$；相对分子质量：327.81；理化性质：棕红色晶体。对空气非常稳定。不溶于戊烷、苯、二氯甲烷、丙酮、甲醇和水。

合成方法：$(C_5H_5)Rh(C_5H_5-C_6H_5) + Br \rightarrow C_5H_5RhBr_2$

用途：用作合成试剂合催化剂。

(2) 四乙烯二氯化二铑

结构式：

分子式：$C_8H_{16}Cl_2Rh_2$；相对分子质量：388.96；理化性质：橙红色结晶络合物。微溶于乙醇、丙酮、二氧六环、三氯甲烷、二氯甲烷。室温储存数天后有时变黑，但在5℃放置数月而不变。

合成方法：$RhCl_3 + 4CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_2=CH_2)_4RhCl_2 + Cl^-$

用途：用作合成试剂，使乙烯催化氧化为乙醇、乙醛。与三苯膦反应，制备络合催化剂。

(3) 环戊二烯基二（氘代乙烯）铑

结构式：

分子式：$C_9H_5D_8Rh$；相对分子质量：232.05；理化性

质：易升华的黄色结晶。易挥发，易溶于三氯甲烷、四氯化碳、苯、乙醚、二氧六环和四氢呋喃。

合成方法：$RhCl_3 + CD_2 = CD_2 \longrightarrow [(C_2D_4)_2RhCl]_2 + Cl$

$1/2\ [(C_2D_4)_2RhCl]_2\ +\ C_5H_5Na \rightarrow C_5H_5Rh(C_2D_4)_2 + NaCl$

用途：用作标记试剂，测定有机反应中乙烯的转移。

(4) π－环戊二烯基二乙烯基铑

结构式：CH_2　CH_2 ‖—Rh—‖ CH_2　CH_2（Rh 上连环戊二烯基）

分子式：$C_9H_{13}Rh$；相对分子质量：224.13；理化性质：黄色晶体。熔点 72～73℃。具挥发性，对空气稳定，易溶于有机溶剂，溶液呈黄色，50～100℃/13.33 Pa 升华。

合成方法：$(C_2H_4)_2RhCl + NaC_5H_5 \longrightarrow C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$

用途：用作络合试剂、合成试剂。

(5) 乙酰丙酮二乙烯铑

结构式：CH_3—C(=O)—CH—C(=O)—CH_3；CH—Rh；CH_2　CH_2 ‖—Rh—‖ CH_2　CH_2

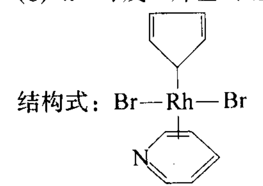
分子式：$C_9H_{15}O_2Rh$；相对分子质量：258.15；理化性质：呈黄色片状晶体。

合成方法：$(C_2H_4)_4Rh_2Cl_2\ +\ 2CH_3COCH_2COCH_3\ \longrightarrow 2(CH_3CO)_2CHRh-(C_2H_4)_2 + H_2O + 4KCl$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的反应。

(6) π－环戊二烯基（吡啶）二溴化铑

结构式：



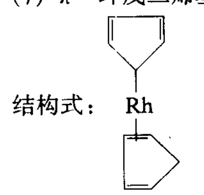
分子式：$C_{10}H_{10}Br_2NRh$；相对分子质量：406.92；理化性质：呈黄色结晶。加热至 220℃分解。固态非常稳定，溶液分解亦非常缓慢。溶于吡啶、二氯甲烷、丙酮、甲醇，不溶于水和戊烷。

合成方法：$C_5H_4RhBr + C_5H_5N \longrightarrow C_5H_5Rh\ (C_5H_5N)\ Br_2$

用途：用作络合催化剂，使炔类衍生物环化聚合制备 6～10元环化合物。

(7) π－环戊二烯基（环戊二烯）铑

结构式：



分子式：$C_{10}H_{11}Rh$；相对分子质量：234.12；理化性质：橙黄色晶体。熔点 121～122℃。遇潮气分解。对光、空气敏感。

合成方法：$RhCl_3\ +\ 3C_5H_5Na \longrightarrow (C_5H_5)_2Rh\ +\ 3NaCl\ +\ C_5H_5$

$(C_5H_5)_2Rh \longrightarrow C_5H_5RhC_5H_5$

用途：用作催化剂合成试剂。

(8) 二－π－环戊二烯基三溴化铑

结构式：Br—Rh(Br)(Br)（上下各连一个环戊二烯基）

分子式：$C_{10}H_{10}Br_3Rh$；相对分子质量：472.81；理化性质：黄色固体。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、苯，不溶于水。

合成方法：$(C_2H_5)_2AuBr + Br_2 \longrightarrow C_2H_5AuBr_2 + C_2H_5Br$

$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$

$C_2H_5MgBr + C_5H_6 \longrightarrow C_5H_5MgBr + C_2H_6$

$C_2H_5MgBr + RhCl_3 \longrightarrow C_5H_5RhCl_3 + MgBrCl$

$C_5H_5RhCl_3 + [KBr + Br_2] \longrightarrow (C_5H_5)_2RhBr_3$

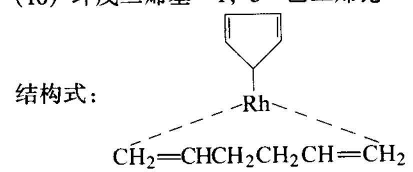
用途：用作合成试剂，是制备有机铑化合物的基本原料。还可用作催化剂。

(9) 四甲基对苯醌氯化铑

结构式：CH_3 CH_3；O=⟨⟩=O；CH_3 CH_3；Rh；Cl

分子式：$C_{10}H_{12}ClO_2Rh$；相对分子质量：302.58；理化性质：红色粉状固体。溶于乙醚、二氯甲烷，不溶于苯、甲醇。

合成方法：



用途：用作合成试剂，制备四甲基对苯醌环戊二烯基铑及其吡啶络合物。还可用作催化剂。

(10) 环戊二烯基－1，5－己二烯铑

结构式：Rh（上连环戊二烯基）；CH_2=CH$CH_2$$CH_2$CH=$CH_2$

分子式：$C_{11}H_{15}Rh$；相对分子质量：250.17；理化性质：橙红色液体，冰点 10℃。

合成方法：$2C_5H_5Na + (CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2RhCl)_2 \longrightarrow 2CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2 - Rh - C_5H_5 + 2NaCl$

用途：用作催化剂、合成试剂。

(11) 1，5－己烯氯化铑二聚体

结构式：$(CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2RhCl)_2$；分子式：$C_{12}H_{20}Cl_2Rh_2$；相对分子质量：441.04；理化性质：无色晶体。熔点 115～117℃（分解），在空气中稳定。溶于乙醚、苯及四氢呋喃。

合成方法：$(C_2H_4)_4RhCl_2 + CH_2 = CH(CH_2)_2CH = CH_2 \longrightarrow (CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2RhCl)_2 + 4C_2H_4$

用途：用作合成试剂、催化剂。

(12) 四甲基对苯醌环戊二烯铑

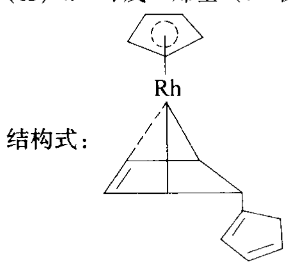
结构式：

分子式：$C_{15}H_{17}O_2Rh$；相对分子质量：332.23；理化性质：褐色晶体。熔点195℃（分解），在高真空中于160℃升华。易溶于四氯化碳和水，微溶于苯和四氢呋喃。

合成方法：

用途：用于合成试剂，用于改变电性反应，制备四甲基对苯醌的取代化合物。还可用作络合催化剂。

（13）π-环戊二烯基（1-侧链环戊二烯基戊二烯）铑

结构式：

分子式：$C_{15}H_{15}Rh$；相对分子质量：298.21；理化性质：黄色晶体，熔点79~80℃。溶于一般有机溶剂。

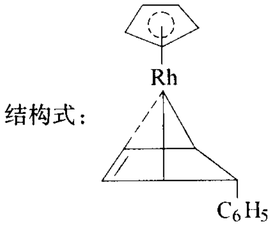
合成方法：$(Rh(C_5H_5)_2)Br_3 + Zn \longrightarrow (C_5H_5)_2RhBr + ZnBr_2$

$Na + C_5H_5 \longrightarrow C_5H_5Na + H_2$

$(C_5H_5)_2RhBr + C_5H_5Na \longrightarrow (C_5H_5)_2RhC_5H_5 + NaBr$

用途：用作络合催化剂、合成试剂。

（14）π-环戊二烯基-（1-侧链-苯基环戊二烯）铑

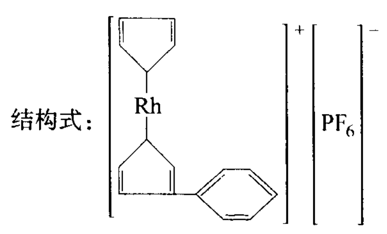
结构式：

分子式：$C_{16}H_{15}Rh$；相对分子质量：310.22；理化性质：黄色晶体。熔点118.5~119.5℃。在空气中稳定。溶于一般有机溶剂。

合成方法：以二环戊二烯基三溴化铑的四氢呋喃溶液与锌球反应后，灰色沉淀产物再与苯基锂的乙醚溶液反应制得。

用途：与三苯膦所形成的络合物，可用作络合催化剂，使二苯乙炔环化聚合，制备六苯基苯。还可用作合成试剂，制备环戊二烯基铑化合物。

（15）π-环戊二烯基-（π-苯基环戊二烯基）六氟化磷铑

结构式：

分子式：$C_{16}H_{14}F_6PRh$；相对分子质量：454.18；理化性质：白色晶体。

合成方法：以$(C_5H_5)(1-exo-C_6H_5C_5H_4)Rh$、盐酸、$NH_4PF_6$为反应试剂制得。

用途：用作炔烃聚合催化剂，使取代乙炔环化聚合，制备取代苯基化合物。还可用作有机半导体材料。

（16）四甲基对苯醌双吡啶氯化铑

结构式：

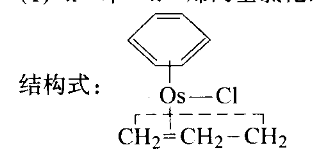
分子式：$C_{20}H_{22}ClN_2O_2Rh$；相对分子质量：460.80；理化性质：橙黄色晶体。熔点280℃（分解）。溶于吡啶、二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于甲醇和四氯化碳。

合成方法：

用途：用作络合催化剂，使取代乙炔环化聚合，制备取代苯的衍生物。

1.2.6 锇有机配合物

（1）π-苯-π-烯丙基氯化锇

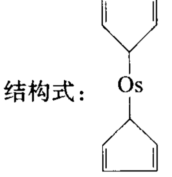
结构式：

分子式：$C_9H_{12}ClOs$；相对分子质量：344.85；理化性质：黄绿色晶体。熔点188~189℃（分解）。对空气稳定。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、四氢呋喃，不溶于石油醚、庚烷。

合成方法：$(C_6H_5OsCl_2)_2 + CH_2=CH-CH_2-HgCl \longrightarrow 2\pi-C_6H_6-\pi-C_3H_5OsCl + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备烯丙基取代物的化合物。

（2）双戊二烯基锇

结构式：

分子式：$C_{10}H_{10}Os$；相对分子质量：320.40；理化性质：

35

白色晶体。熔点230℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、乙二醇二甲醚。

合成方法：$3C_5H_5Na + OsCl_3 \rightarrow C_5H_5OsC_5H_5 + 3NaCl + C_5H_5^-$

用途：用作中间体，制备各种取代二茂锇的衍生物。还可用作催化剂。

(3) π-苯-π-甲基烯丙基氯化锇

结构式：

Cl—Os—CH_2—CH=CH—CH_3-π

分子式：$C_{10}H_{13}ClOs$；相对分子质量：358.88；理化性质：黄绿色晶体。熔点225~228℃（分解）。对空气稳定。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯、乙醚、四氢呋喃，不溶于石油醚、庚烷。

合成方法：$(C_6H_5OsCl_2)_2 + CH_3CH=CH-CH_2-HgCl \longrightarrow 2\pi-C_6H_5-\pi-C_4H_7OsCl + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备丁烯基取代的系列化合物。

(4)（乙酰基环戊二烯基）环戊二烯基锇

结构式：

分子式：$C_{12}H_{12}OOs$；相对分子质量：361.53；理化性质：黄色晶体。熔点130.5~131.5℃。溶于苯、乙醚、四氢呋喃二氯甲烷、三氯甲烷、氘代三氯甲烷。

合成方法：

Os + CH_3—C(=O)—O—C(=O)—CH_3 → (乙酰基环戊二烯基)Os + CH_3—C(=O)—OH

用途：用作合成试剂，制备乙醇基二茂锇及乙酰基二茂锇的化合物。

(5) 乙烯基环戊二烯基环戊二烯锇

结构式：

分子式：$C_{12}H_{12}Os$；相对分子质量：346.44；理化性质：白色晶体。熔点5 959.5℃。溶于乙醚、丙酮、苯、四氢呋喃。

合成方法：

(CH_2CH_2OH)Os → (CH=CH_2)Os + H_2O

用途：用作合成试剂、催化剂。

(6) 环戊二烯基锇-2-环戊二烯基乙醇

结构式：

分子式：$C_{12}H_{14}OOs$；相对分子质量：364.46；理化性质：固体结晶。熔点75.0~75.2℃。溶于乙醚、丙酮、四氢呋喃、苯。

合成方法：

(C(=O)—CH_3)Os → (CHCH$_3$—OH)Os

用途：用作合成试剂，制备二茂锇的一系列取代化合物，如二茂锇乙酸。

(7)（环戊二烯基锇）环戊二烯基乙酸乙酯

结构式：

分子式：$C_{14}H_{16}O_2Os$；相对分子质量：406.50；理化性质：结晶固体。熔点65.5~67.0℃。溶于水、乙酸、吡啶。

合成方法：

(CHCH$_3$—OH)Os + CH_3C(=O)OC(=O)CH_3 → (CHCH$_3$—O—C(=O)—CH_3)Os

用途：用作合成试剂。

(8) 苯甲酰基环戊二烯基环戊二烯锇

结构式：

分子式：$C_{17}H_{14}OOs$；相对分子质量：424.51；理化性质：亮黄色针状晶体。熔点133.5℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、二乙醇二甲醚。

合成方法：

Os + C_6H_5—C(=O)—Cl → (苯甲酰基)Os + HCl

用途：用作催化剂、合成试剂。

(9) 环戊二烯基（苯甲醇基环戊二烯基）锇

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{17}H_{16}OOs$；相对分子质量：426.53；理化性质：白色针状晶体。熔点115.7～116℃。溶于苯、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷。

合成方法：

（反应式：苯甲酰基二茂锇 → 苯基二茂锇甲醇）

用途：用作合成试剂，制备苯基二茂锇卡宾叠氮化物及苯基二茂锇甲醛。

(10) 苯基二茂基卡宾叠氮化合物

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{17}H_{16}N_3Os$；相对分子质量：452.56；理化性质：黄色油状物。溶于乙醚、苯、二氯甲烷、三氯甲烷。折射率 n_D^{26}1.654 0，相对密度 ρ^{27}1.892。

合成方法：

（反应式：苯基二茂锇甲醇 + H_2N_3 → 苯基二茂基卡宾叠氮化合物）

用途：用作合成试剂，制备二茂锇甲醛、甲酸酯的衍生物。

1.2.7 铱有机配合物

(1) 四甲基对苯醌二氯氢化铱

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{10}H_{13}Cl_2IrO_2$；相对分子质量：428.35；理化性质：固体结晶，为二弱酸，可用氢氧化钠滴定，得不含钠、氯的红色沉淀。

合成方法：

$IrCl_3 \cdot 3H_2O$ + 四甲基对苯醌 → 四甲基对苯醌二氯氢化铱

用途：用作氢化还原剂，使炔烃立体选择性变为烯烃。还可用作合成试剂，制备羟基四甲基对苯醌铱。

(2) 四甲基对苯醌二碘氢化铱

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{10}H_{13}I_2IrO_2$；相对分子质量：611.25；理化性质：橙色晶体。溶于苯、四氢呋喃，不溶于水、甲醇、二氯甲烷。

合成方法：

四甲基对苯醌 + $HIrCl_2$ → 四甲基对苯醌二碘氢化铱 + 2KCl

用途：用作氢化还原试剂，使炔烃立体选择性的还原为烯烃。还可用作合成试剂，制备四甲基对苯醌铱络合物。

(3) 四甲基对苯醌（四甲基碘化胺）碘化铱

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{14}H_{24}I_2IrNO_2$；相对分子质量：684.41；理化性质：橙色晶体。溶于苯、乙醚、四氢呋喃，不溶于水、醇。

合成方法：

四甲基对苯醌—$Ir(H)I_2$ + $(CH_3)_4NI$ → 四甲基对苯醌—$I_2N(CH_3)_4$ + HI

用途：用作络合催化剂，使取代乙烯环化聚合，制备六取代苯衍生物。

(4) 四甲基对苯醌环戊二烯基铱

结构式：（结构式图略）

分子式：$C_{15}H_{18}IrO_2$；相对分子质量；421.54；理化性质：奶黄色晶体，加热至315℃分解。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、乙醚、四氢呋喃及苯。

合成方法：

四甲基对苯醌—$Ir(H)Cl_2$ → 四甲基对苯醌—Ir—环戊二烯基

用途：用作络合催化剂，在合成反应中，用于改变电性的反应，制备四甲基对苯醌取代衍生物。

(5) 四甲基对苯醌双吡啶氯化铱

结构式：

分子式：$C_{20}H_{22}ClIrN_2O_2$；相对分子质量：550.11；理化性质：红色晶体。熔点 180℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于苯、乙醚。

合成方法：

$$(CH_3)_4C_6O_2\text{—}Ir(H)Cl_2 + 2C_5H_5N \longrightarrow (CH_3)_4C_6O_2\text{—}Ir(C_5H_5N)_2Cl + HCl$$

用途：用作络合催化剂。还可用作合成试剂，用于改变电性反应，制备四甲基对苯醌衍生物。

(6) 氢化碘化双三苯基膦铱

结构式：

分子式：$C_{36}H_{31}I_2IrP_2$；相对分子质量：971.63；理化性质：黄色晶体。熔点 220℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于甲醇。

合成方法：$2Ir(H)_3\cdot[P(C_6H_5)_3]_2 + 2I_2 \rightarrow 2IrI_2[P(C_6H_5)_3]_2 + 3H_2$

用途：用作络合试剂，使炔类化合物发生催化聚合，制取高聚物。

(7) 三苯基膦三氢化铱

结构式：

分子式：$C_{36}H_{33}IrP_2$；相对分子质量：719.85；理化性质：奶白色晶体。熔点 127℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于水及甲醇。

合成方法：由金属铱粉、氯化钠和氯气反应制取六氯铱酸钠后，再与含三苯基膦和碘代钠的乙醇溶液反应制得。

用途：用作络合催化剂，使烯烃、炔烃环化聚合。还可用作氢化还原剂，使炔烃立体选择性地还原为烯烃衍生物。

(8) 双三苯基膦三氘代铱

结构式：

分子式：$C_{36}H_{30}D_3IrP_2$；相对分子质量：722.85；理化性质：结晶固体。熔点 127℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于甲醇、乙醇、苯及己烷。

合成方法：$(C_6H_5)_2P(I)_2\cdot IrI_3 \longrightarrow [P(C_6H_5)_3]2IrD_3$

用途：用作标记试剂，应用于有机反应机理的测定。

(9) 氢化羰基双（三苯基膦）铱

结构式：

分子式：$C_{37}H_{31}IrOP_2$；相对分子质量：745.84；理化性质：浅黄色针状结晶。熔点 132℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯，不溶于甲醇和水。

合成方法：$[P(C_6H_5)_3]_2IrH_3 + CO \longrightarrow [P(C_6H_5)_3]_2Ir(H)CO + H_2$

用途：用作催化剂、还原剂和合成试剂。

(10) 三氟甲基羰基二氯化（双三苯基膦）铱

结构式：

分子式：$C_{38}H_{30}Cl_2F_3IrOP_2$；相对分子质量：884.74；理化性质：灰白色晶体。熔点 220～222℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷，不溶于乙醇和己烷。

合成方法：

$$[Ir(CH_3CN)(Cl)(CO)(CF_3)(P(C_6H_5)_3)_2]^+SF_6^- + NaCl \longrightarrow IrCl_2(CO)(CF_3)(P(C_6H_5)_3)_2 + NaSF_6$$

用途：用于合成试剂，用于改变电性反应。

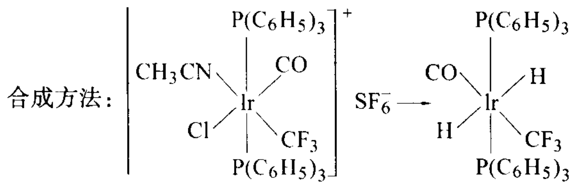
(11) 三氟甲基羰基二氢化（双三苯基膦）铱

结构式：

分子式：$C_{38}H_{32}F_3IrOP_2$；相对分子质量：815.86；理化

性质：白色晶体。熔点172～173℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃，不溶于甲醇和己烷。

合成方法：

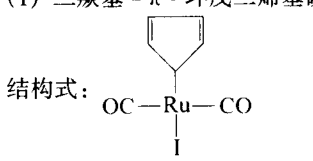


用途：用作氢化还原剂，使烯烃立体选择性地还原为烃。

1.2.8 钌有机配合物

(1) 二羰基－π－环戊二烯基碘化钌

结构式：



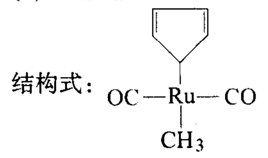
分子式：$C_7H_5IO_2Ru$；相对分子质量：349.09；理化性质：橙色晶体。熔点103～105℃。100℃/13.33 Pa升华。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃。

合成方法：$C_5H_5Ru_2(CO)_4 + I_2 \longrightarrow \pi-2C_5H_5Ru(CO)_2I$

用途：用作合成试剂，制备二羰基环戊二烯基氢化钌及其衍生物。还可用作络合催化剂。

(2) 二羰基－π－环戊二烯基甲基钌

结构式：



分子式：$C_8H_8O_2Ru$；相对分子质量：237.23；理化性质：白色易挥发固体。熔点39～40℃。40℃/13.33 Pa升华。溶于苯、乙醚、四氢呋喃和石油醚。

合成方法：$\pi-C_5H_5Ru(CO)_2Na + CH_3I \longrightarrow \pi-C_5H_5Ru(CO)_2CH_3 + NaI$

用途：用作络合催化剂、环化剂和合成试剂。

(3) 二羰基－π－环戊二烯基乙基钌

结构式：OC—Ru—CO（Ru上连环戊二烯基，下连C_2H_5）

分子式：$C_9H_{10}O_2Ru$；相对分子质量：251.26；理化性质：无色油状液体。易挥发。熔点－5℃。在四氯化碳中迅速分解；空气不存在时，在烃类熔剂中稳定。

合成方法：$\pi-C_5H_5Ru(CO)_2Na + C_2H_5I \longrightarrow C_5H_5Ru(CO)_2C_2H_5 + NaI$

用途：用作络合催化剂，燃料添加剂，还原剂。用作合成试剂，制备单环戊二烯基二羰基钌化合物。

(4) π－苯－π－烯丙基氯化钌

结构式：Ru—Cl（Ru上连苯环，下连 $CH_2=CH-CH_2$）

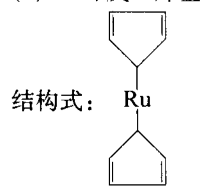
分子式：$C_9H_{11}ClRu$；相对分子质量：255.66；理化性质：晶体固定。稳定。熔点175～180℃。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、乙醚、四氢呋喃，不溶于庚烷。

合成方法：$(\pi-C_6H_6RuCl_2)_2 + 2CH_2=CH-CH_2HgCl \longrightarrow 2C_6H_6Ru(Cl)C_3H_5-\pi + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，制备π－苯－π－烯丙基取代化合物和络合物。还可用作络合催化剂。

(5) 二环戊二烯基钌

结构式：



分子式：$C_{10}H_{10}Ru$；相对分子质量：231.27；理化性质：亮黄色晶体。熔点199～200℃。溶于苯、乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚。

合成方法：$3C_5H_5Na + RuCl_3 \rightarrow (C_5H_5)_2Ru + 3NaCl + C_5H_5^-$

用途：用作合成试剂、络合催化剂。

(6) π－巴豆基－π－苯氯化钌

结构式：$Cl-Ru-CH_2CH=CH-CH_3-\pi$（Ru上连苯环）

分子式：$C_{10}H_{13}ClRu$；相对分子质量：269.67；理化性质：稳定的固体结晶。熔点178～183℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：$2CH_3CH=CH-CH_2-HgCl + [C_6H_6RuCl_2]_2 \longrightarrow 2[\pi-C_6H_6]-\pi-C_4H_7RuCl + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备2－丁烯基取代化合物。

(7) π－2－甲基烯丙基－π－苯氯化钌

结构式：$Cl-Ru-CH_2\,C(CH_3)=CH\,CH_2-\pi$（Ru上连苯环）

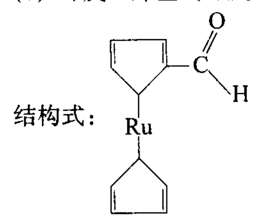
分子式：$C_{10}H_{13}ClRu$；相对分子质量：269.63；理化性质：稳定的固体结晶。熔点205～212℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：$[C_6H_6RuCl_2]_2 + 2CH_2=C(CH_3)-CH_2-HgCl \longrightarrow 2(\pi-C_6H_6)Ru(Cl) + \pi-C_4H_7-\pi + 2HgCl$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应，制备2－甲基烯丙基取代化合物。

(8) 环戊二烯基（环戊二烯基甲醛）钌

结构式：



分子式：$C_{11}H_{10}ORu$；相对分子质量：259.28；理化性质：黄色晶体。熔点100.2～100.8℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷。

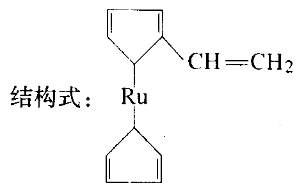
合成方法：

$$2\,(C_5H_5)Ru(C_5H_4CH(C_6H_5)N_2) + 1/2O_2 \longrightarrow (C_5H_5)Ru(C_5H_4CHO) + 3N_2 + 2C_6H_5$$

用途：用作合成试剂，制备二茂钌甲酸，酰卤及酯的化合物。

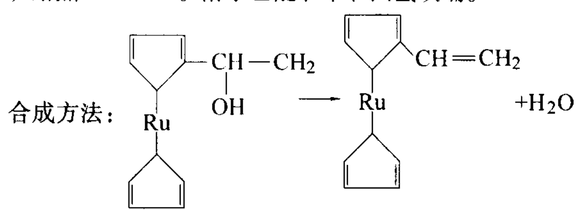
(9) 乙烯基环戊二烯基环戊二烯基钌

结构式：



分子式：$C_{12}H_{12}Ru$；相对分子质量：257.31；理化性质：固体，熔点 51～52℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃。

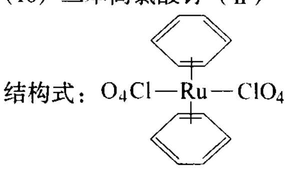
合成方法：



用途：用作合成试剂、催化剂。

(10) 二苯高氯酸钌（Ⅱ）

结构式：



分子式：$C_{12}H_{12}Cl_2O_8Ru$；相对分子质量：456.21；理化性质：淡黄色固体。对空气稳定，高温易爆炸。溶于苯，不溶于水、甲醇、乙醚。

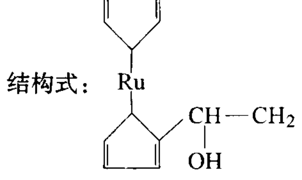
合成方法：$RuCl_3 + 2C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_6)_2Ru^+$

$(C_6H_6)_2Ru^+ + 2HClO_4 \longrightarrow (C_6H_6)_2Ru(ClO_4)_2 + H_2$

用途：用作中间体，制备苯基钌化合物。还可用作催化剂，高能燃料添加剂。

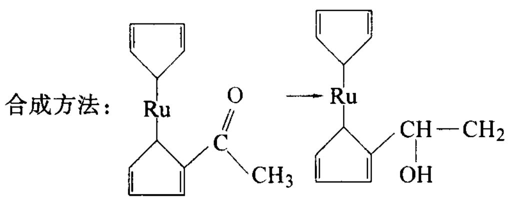
(11) 环戊二烯基－2－环戊二烯基乙醇钌

结构式：



分子式：$C_{12}H_{14}ORu$；相对分子质量：275.33；理化性质：无色晶体。熔点 63～64℃。溶于乙醚、丙酮、苯。

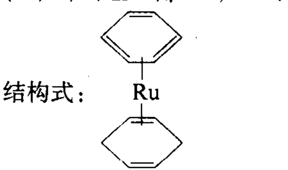
合成方法：



用途：用作有机合成中间体，制备二茂钌基醛、酸、胺醚，乙烯等化合物。

(12) 苯环己二烯－1，3－钌（0）

结构式：



分子式：$C_{12}H_{14}Ru$；相对分子质量：259.33；理化性质：绿色晶体。熔点 114～115℃。在空气中放置 12 h 完全分解。溶于所有的一般有机溶剂。溶液对空气敏感。在四氯化碳中迅速分解（30 min，空气不存在）。

合成方法：$(C_6H_6)_2Ru(ClO_4)_2 \rightarrow (\pi-C_6H_6)(\pi-C_6H_8)Ru$

用途：用作催化剂，使烯、炔烃聚合。也可用作还原剂。

(13) π－1－乙酰基－2－甲基烯丙基－π－苯氯化钌

结构式：（苯环）Ru—CH2—C(CH3)＝CH—C(＝O)—CH3（π），Ru—Cl

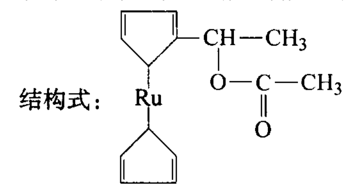
分子式：$C_{12}H_{15}ClORu$；相对分子质量：311.79；理化性质：固体结晶。熔点 187～191℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：$(\pi-C_6H_4RuCl_2)_2 + 2CH_3COCH=C(CH_3)CH_2HgCl \longrightarrow 2\pi-C_6H_6 \cdot Ru(Cl)\pi-CH_2(CH_3)C=CHCOCH_3 + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备π－1－乙酰基－π－苯基钌的取代化合物。

(14) 环戊二烯基乙酸乙酯基环戊二烯钌

结构式：



分子式：$C_{14}H_{16}O_2Ru$；相对分子质量：317.37；理化性质：白色固体。熔点 61～62℃。溶于水、乙醇和吡啶。

合成方法：（环戊二烯基）(CH(OH)—CH3 取代环戊二烯基)Ru ＋ $CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ → （环戊二烯基）(CH(CH3)—O—C(=O)—CH3 取代环戊二烯基)Ru ＋ $CH_3-C(=O)-OH$

用途：用作合成试剂。

(15) π－2－苯基烯丙基－π－苯氯化钌

结构式：$CH_2=C(C_6H_5)-CH_2-Ru(C_6H_6)-Cl$

分子式：$C_{15}H_{15}ClRu$；相对分子质量：331.82；理化性质：稳定的固体结晶。熔点 174～177℃（分解）。溶于三氯甲烷＼三氯甲烷、四氯化碳、苯、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：$2C_6H_5-CH=CH-CH_2-HgCl + (\pi'-C_6H_6RuCl_3)_2 \longrightarrow 2C_6H_6Ru(Cl)-\pi-CH_2-CH=CH-C_6H_5 + 2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备α－苯基烯丙基取代的系列衍生物。

(16) π－1－苯基烯丙基－π－苯氯化钌

结构式：

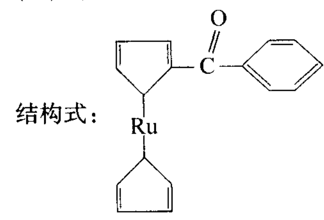
分子式：$C_{15}H_{15}ClRu$；相对分子质量：331.82；理化性质：稳定的结晶固体。熔点 176～178℃（分解）。溶于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：$2CH_2=C(C_6H_5)CH_2HgCl+(\pi-C_6H_6RuCl_2)_2 \longrightarrow 2\pi-C_6H_6Ru(Cl)-\pi-CH_2C(C_6H_5)CH_2+2HgCl_2$

用途：用作合成试剂，用于改变电性的合成反应及制备1－苯基烯丙基取代的系列衍生物。

（17）苯甲酰基环戊二烯基环戊二烯基钌

结构式：



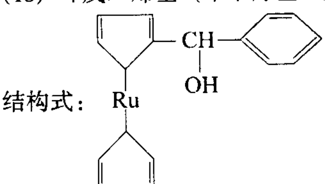
分子式：$C_{17}H_{14}ORu$；相对分子质量：335.38；理化性质：黄色针状晶体。熔点 124.5～125℃。溶于苯、乙醚、四氢呋喃。

合成方法：将二茂钌与三倍量的苯甲酰氯－氯化铝混合物反应，产物用氧化铝进行柱层分离，得黄色针状结晶产物。

用途：用作合成试剂，制备二茂钌苯甲酰系列化合物。还可用作催化剂。

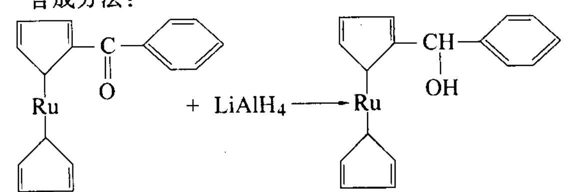
（18）环戊二烯基（苯甲醇基环戊二烯）钌

结构式：



分子式：$C_{17}H_{16}ORu$；相对分子质量：337.40；理化性质：白色针状晶体。熔点 105.6～106.2℃。溶于乙醚、苯、四氢呋喃、乙醇。

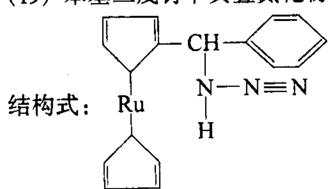
合成方法：



用途：用作中间体，制备苯基二茂钌基卡宾醇叠氮化合物。

（19）苯基二茂钌卡宾叠氮化物

结构式：



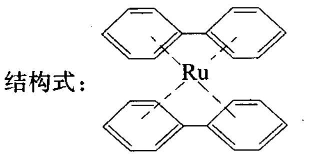
分子式：$C_{17}H_{16}N_3Ru$；相对分子质量：363.43；理化性质：黄色结晶。熔点 48.5～50℃。溶于乙醚、苯。

合成方法：

用途：用作合成试剂，制备二茂钌基甲醛，进而可制备二茂钌基羧酸及其酯的衍生物。

（20）双（1－桥苯基环己二烯）钌

结构式：



分子式：$C_{24}H_{20}Ru$；相对分子质量：409.51；理化性质：黄色晶体。熔点 158℃。在空气和四氯化碳中可稳定数天。溶于二氯甲烷、三氯化碳、苯、乙醚、二硫化碳。

合成方法：$(C_6H_6)_2Ru(ClOO)_2+2C_6H_5Li \longrightarrow \pi-(C_6H_5-C_6H_6)_2Ru+2LiClO_4$

用途：用作催化剂、助燃剂。

（21）双苯甲酰基环戊二烯基钌

结构式：

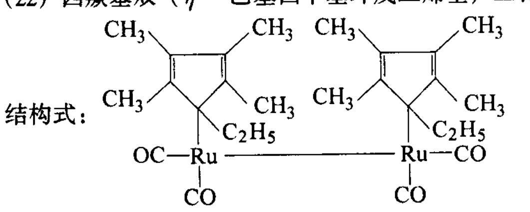
分子式：$C_{24}H_{18}O_2Ru$；相对分子质量：439.49；理化性质：黄色叶状晶体。熔点 126～126.5℃。溶于乙醚、四氢呋喃、苯。

合成方法：

用途：用作催化剂、合成试剂。

（22）四羰基双（η^5－乙基四甲基环戊二烯基）二钌

结构式：



分子式：$C_{26}H_{34}O_4Ru$；相对分子质量：511.33；理化性质：橙黄色晶体。溶于乙酸乙酯、四氢呋喃。

合成方法：$2Ru_2(CO)_{12}+6C_5(CH_3)_4(C_2H_5)H \longrightarrow 3\{Ru[C_5(CH_3)_4(C_2H_5)](CO)_2\}_2+12CO$

用途：用作催化剂、助燃剂。

1.3 其他贵金属化合物

除以上所列举的几种重要的贵金属简单化合物和有机化合物外，还存在很多其他化合物。表12.14-1列出了这8种贵金属元素的主要化合物，其中（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）、（Ⅳ）

等分别代表贵金属元素在化合物中的价态。

表 12.14-1　其他主要的贵金属化合物

(1) 银的主要化合物			
化合物	分子式	相对分子质量	性质
氯酸银（I）	$AgClO_3$	191.32	白色正方晶系结晶，熔点 230℃
过氯酸银（I）	$AgClO_4$	207.32	无色潮解性结晶，486℃分解，易溶于水
亚硫酸银（I）	Ag_2SO_3	295.79	无色粉末，微溶于水，100℃分解
硫氰酸银（I）	AgSCN	165.95	无色，120℃分解，不溶于水
次亚硝酸银（I）	$Ag_2N_2O_2$	275.75	淡黄色粉末，熔点 110℃（分解），难溶于水
碳酸银（I）	Ag_2CO_3	275.75	淡黄色粉末，220℃分解，难溶于水
酒石酸银（I）	$Ag_2C_4H_4O_6$	363.81	白色粉末，微溶于水，加热分解
过锰酸银（I）	$AgMnO_4$	118.94	黑色或暗紫色结晶，空气中分解，水溶液在 100℃快速分解
四氟银（Ⅲ）酸钾	$K[AgF_4]$	222.96	黄色，极易与水反应而分解
双（高碘酸）银（Ⅲ）酸钠	$Na_5[Ag(HIO_6)]\cdot nH_2O$		易溶于水
硫酸二氨银（I）	$[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$	379.92	无色柱状结晶
硝酸二氨银（I）	$[Ag(NH_3)_2]NO_3$	203.93	无色柱状结晶，可溶于水
过氯酸双（吡啶）银（I）	$[Ag(py)_2]ClO_4$	389.54	白色结晶状粉末，难溶于水
硝酸双（吡啶）银（I）	$[Ag(py)_2]NO_3$	352.10	无色结晶
硝酸双（2，2′-双吡啶）银（I）	$[Ag(bpy)_2]NO_3$	482.25	黄色针状结晶，155℃分解，微溶于水
过氧二硫酸双（2，2′-双吡啶）银（II）	$[Ag(bpy)_2](S_2O_8)$	612.36	红褐色结晶，在 137℃分解，微溶于水
硝酸双（2，2′-双吡啶）银（II）	$[Ag(bpy)_2](NO_3)_2$	544.25	红色结晶
过氯酸双（1，10′-菲绕啉）银（I）	$[Ag(C_{12}H_8N_2)_2]ClO_4$	567.74	黄色结晶
过氧二硫酸双（1，10′-菲绕啉）银（II）	$[Ag(phen)_2]S_2O_3$	660.40	巧克力色结晶粉末，不溶于水
双（硫氰酸）银（I）酸钾	$K[Ag(SCN)_2]$	263.12	无色结晶，遇水分解
双（硫氰酸）银（I）酸铵	$(NH_4)[Ag(SCN)_2]$	242.06	无色结晶，遇水分解
过氯酸四（三苯基膦）银（I）	$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$	1 256.5	白色结晶，熔点 290℃，不溶于水
溴酸四（三苯基膦）银（I）	$[Ag(PPh_3)_4]BrO_3$	1 284.9	白色结晶，熔点 160℃分解
硝酸四（三苯基膦）银（I）	$[Ag(PPh_3)_4]NO_3$	1 219.0	白色结晶，熔点 215℃
(2) 金的主要化合物			
三氟化金（Ⅲ）	AuF_3	253.96	橙色粉末，遇水剧烈反应
三氯化金（Ⅲ）	$AuCl_3$	303.33	暗红色针状结晶，熔点 229℃，沸点 254℃（分解），易溶于水
溴化金（Ⅰ）	AuBr	276.68	黄色～灰色粉末，易分解，不溶于水
三溴化金（Ⅲ）	$AuBr_3$	436.68	暗褐色结晶，易溶于水
碘化金（Ⅰ）	AuI	323.87	绿黄色粉末，190℃完全分解，遇热水分解
三碘化金（Ⅲ）	AuI_3	577.68	暗绿色，室温分解，不溶于水
三氧化二金（Ⅲ）	Au_2O_3	441.93	黑色～黑褐色粉末，110℃开始分解，不溶于水

续表 12.14-1

(2) 金的主要化合物			
氢氧化金（Ⅲ）	$Au(OH)_3$	247.99	褐色粉末，不溶于水，两性
硫化金（Ⅰ）	Au_2S	425.99	暗褐色固体，240℃分解，不溶于水
三硫化二金（Ⅲ）	Au_2S_3	490.11	黑色无定形粉末，190℃分解，不溶于水
氰化金（Ⅰ）	$Au(CN)$	222.98	柠檬黄色晶体，加热分解，难溶于水
氰化金（Ⅲ）	$Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$	329.07	无色板状晶体，潮解，50℃分解，易溶于水
四氟金（Ⅲ）酸钾	$KAuF_4$	312.06	淡黄色结晶，极具吸湿性
四氯金（Ⅲ）酸	$H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$	411.85	淡黄色针状晶体，强潮解性
四氯金（Ⅲ）酸钠	$Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$	397.80	橙黄色晶体，易溶于水
四氯金（Ⅲ）酸钾	$K[AuCl_4] \cdot 0.5H_2O$	386.88	淡黄色针状晶体
四溴金（Ⅲ）酸钾	$K[AuBr_4]$	555.68	红紫色结晶，易溶于水
四碘金（Ⅲ）酸四乙铵	$[N(C_2H_5)_4][AuI_4]$	834.84	黑色固体
金（Ⅲ）酸钾	$K[Au(OH)_4]$	304.09	黄色针状晶体，加热易分解
双（硫代硫酸）金（Ⅰ）酸钠	$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$	490.17	无色柱状晶体，150℃脱水
双（硫代硫酸）金（Ⅰ）酸钡	$Ba_3[Au(S_2O_3)_2]_2 \cdot 6H_2O$	941.28	无色结晶
过氯酸四氨金（Ⅲ）	$[Au(NH_3)_4](ClO_4)_3 \cdot H_2O$	581.36	无色结晶，见光分解
硝酸四氨金（Ⅲ）	$[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$	451.10	无色结晶
氯化二氯（1，10－菲绕啉）金（Ⅲ）	$[AuCl_2(phen)]Cl$	483.53	橙色结晶，溶于水
过氯酸二氯（1，10－菲绕啉）金（Ⅲ）	$[AuCl_2(phen)](ClO_4)$	547.53	黄色结晶
氯（三苯基膦）金（Ⅰ）	$[AuCl\{P(C_6H_5)_3\}]$	494.71	无色结晶，熔点248℃
二氰金（Ⅰ）酸	$HAu(CN)_2$	250.01	无色单斜晶系晶体
四氰金（Ⅲ）酸	$H[Au(CN)_4] \cdot 2H_2O$	338.08	无色晶体
四氰金（Ⅲ）酸钾	$K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$	358.15	无色结晶
二溴二氰金（Ⅲ）酸钾	$K[AuBr_2(CN)_2]$	447.91	黄色结晶
四（硫氰酸）金（Ⅲ）酸钾	$K[Au(SCN)_4]$	468.38	红色结晶，不溶于水
(3) 铂的主要化合物			
四氟化铂（Ⅳ）	PtF_4	271.07	黄褐色粉末，600℃分解，遇水剧烈分解
五氟化铂（Ⅴ）	PtF_5	290.07	深红色晶体，熔点80℃，遇水分解
六氟化铂（Ⅵ）	PtF_6	309.08	黑色固体，熔点61.3℃，沸点69.1℃，遇水分解
二氯化铂（Ⅱ）	$PtCl_2$	266.00	褐色
氧化铂（□）	PtO	211.08	灰黑色粉末，加热分解
氢氧化铂（□）	$Pt(OH)_2$	229.09	黑色粉末，空气中易氧化
氢氧化铂（□）	$Pt(OH)_4$	263.11	黄色～暗褐色粉末
硫化铂（□）	PtS	227.14	黑色粉末，加热分解
二硫化铂（□）	PtS_2	259.2	暗褐色固体
六氟铂（□）酸钾	$K_2[PtF_6]$	387.28	淡黄色结晶
四氯铂（□）酸	$H_2[PtCl_4]$	338.92	红色溶液
四氯铂（□）酸钾	$K_2[PtCl_4]$	415.10	暗红色结晶，溶于水

续表 12.14-1

(3) 铂的主要化合物			
六氯铂（□）酸	$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$	517.92	红色柱状晶体，潮解性，可溶于水
六氯铂（□）酸钠	$Na_2[PtCl_6]$	453.78	黄色，吸湿性粉末，溶于水
六氯铂（□）酸铵	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	443.88	柠檬黄色八面体结晶，难溶于水
三氯三氟铂（□）酸钾	$K_2[PtCl_3F_3]$	436.63	黄色粉末，可溶于水
四溴铂（□）酸钾	$K_2[PtBr_4]$	592.89	红褐色菱形结晶，易溶于水
六溴铂（□）酸	$H_2[PtBr_6]\cdot 9H_2O$	838.67	红色结晶性固体，潮解性
六溴铂（□）酸钾	$K_2[PtBr_6]$	752.71	深红色结晶，难溶于水
反式－二溴二氯铂（□）酸钾	$K_2[PtBr_2Cl_2]$	504.0	红褐色晶体，易溶于水
六碘铂（□）酸钾	$K_2[PtI_6]$	1 034.7	黑色八面体晶体，可溶于水
六氢氧铂（□）酸钠	$Na_2[Pt(OH)_6]$	343.10	黄色结晶
六氢氧铂（□）酸钾	$K_2[Pt(OH)_6]$	475.3	黄色结晶
双（草酸）铂（□）酸钾	$K_2[Pt(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$	485.35	黄色，单斜柱状晶体，可溶于水
二氯双（草酸）铂（□）酸钠	$Na_2[PtCl_2(C_2O_4)_2]\cdot 8H_2O$	632.13	淡黄色结晶，易溶于水，加热会爆炸性分解
二氯双（草酸）铂（□）酸钾	$K_2[PtCl_2(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$	538.24	淡黄色柱状晶体
双（乙酰丙酮）铂（□）	[Pt (acac)$_2$]	393.31	淡黄色结晶，难溶于水
双（1，1，1，5，5，5－六氟－2，4－戊烷二酮）铂（□）	[Pt (hfac)$_2$]	609.18	橙色结晶，65℃升华
双（1，1，1，－三氟－2，4－戊烷二酮）铂（□）	[Pt (tfac)$_2$]	501.24	黄色针状晶体，108℃升华
四（硫氰酸）铂（□）酸钾	$K_2[Pt(SCN)_4]$	505.60	红色针状晶体，易溶于热水
六（硫氰酸）铂（□）酸钾	$K_2[Pt(SCN)_6]$	621.75	暗红色六方晶系结晶，易溶于水
顺式－二氯双（二乙基硫）铂（□）	*cis*－$[PtCl_2\{S(C_2H_5)_2\}_2]$	446.35	绿色及黄色结晶，熔点 107℃
反式－二氯双（二乙基硫化物）铂（□）	*trans*－$[PtCl_2\{S(C_2H_5)_2\}_2]$	446.35	黄色晶体，熔点 107℃，微溶于水
顺式－四氯双（二乙基硫化物）铂（□）	*cis*－$[PtCl_4\{S(C_2H_5)_2\}_2]$	517.26	黄色结晶，熔点 131℃，难溶于水
反式－四氯双（二乙基硫化物）铂（□）	*trans*－$[PtCl_4\{S(C_2H_5)_2\}_2]$	517.26	柠檬黄色结晶，难溶于水
双（甘氨酸）铂（□）	[Pt(gly)$_2$]	343.21	反式为无色板状晶体，难溶于水；顺式为无色柱状晶体，易溶于热水
二氯甘氨酸铂（□）酸钾	K[PtCl$_2$(gly)]	379.15	黄色结晶
四（三乙基膦）铂（0）	$[Pt\{P(C_2H_5)_3\}_4]$	667.72	无色结晶，熔点 47℃
三（三乙基膦）铂（0）	$[Pt\{P(C_2H_5)_3\}_3]$	549.56	橙红色油状物
四（三苯基膦）铂（0）	$[Pt\{P(C_6H_5)_3\}_4]$	1 244.2	淡黄色粉末，加热分解
三（三苯基膦）铂（0）	$[Pt\{P(C_6H_5)_3\}_3]$	981.95	黄色结晶，加热分解
顺式－二氯双（三乙基膦）铂（□）	*cis*－$[PtCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$	981.95	无色结晶，熔点 195℃
反式－氯氢化双（三乙基膦）铂（□）	*trans*－$[PtCl(H)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$	467.86	无色针状晶体，熔点 80℃
氯化四氨铂（□）	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2\cdot H_2O$	352.13	无色正方晶系结晶，溶于水
四氯铂（□）酸四氨铂（□）	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	600.11	暗绿色针状晶体，难溶于水
顺式－二氯二氨铂（□）	*cis*－$[PtCl_2(NH_3)_2]$	300.05	黄色结晶，微溶于水，270℃分解
反式－二氯二氨铂（□）	*trans*－$[PtCl_2(NH_3)_2]$	300.05	黄色结晶，难溶于水
三氯氨铂（□）钾	$K[PtCl_3(NH_3)]\cdot H_2O$	375.58	橙红色柱状晶体
三氯氨铂（□）铵	$(NH_4)[PtCl_3(NH_3)]\cdot H_2O$	354.52	橙红色柱状晶体

续表 12.14-1

(3) 铂的主要化合物			
硫酸六氨铂（□）	$[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2 \cdot H_2O$	507.40	无色微细结晶，难溶于水，易溶于碱性水溶液
顺式-四氯二氨铂（□）	$cis-[PtCl_4(NH_3)_2]$	370.96	柠檬黄色结晶，240℃开始分解，易溶于热水
反式-四氯二氨铂（□）	$trans-[PtCl_4(NH_3)_2]$	370.96	柠檬黄色结晶，200℃开始分解，可溶于水
氯化二氯四（甲胺）铂（□）	$[PtCl_2(NH_2CH_3)_4]Cl_2$	461.13	无色结晶
氯化双（乙二胺）铂（□）	$[Pt(en)_2]Cl_2$	386.19	无色针状晶体，溶于水，熔点220℃分解
二氯（乙二胺）铂（□）	$[PtCl_2(en)]$	326.09	黄色针状晶体，难溶于水
氯化三（乙二胺）铂（□）	$[Pt(en)_3]Cl_4$	517.20	无色结晶，易溶于水
顺式-硝酸二氯双（乙二胺）铂（□）	$[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$	510.20	淡黄色结晶，可溶于水
二氯二氢氧（乙二胺）铂（□）	$[PtCl_2(OH)_2(en)]$	360.11	淡黄色结晶，难溶于水
顺式-二氯双（吡啶）铂（□）	$cis-[PtCl_2(py)_2]$	424.20	淡黄色结晶，224℃分解，不溶于水
反式-二氯双（吡啶）铂（□）	$trans-[PtCl_2(py)_2]$	424.20	淡黄色结晶，不溶于水，256℃分解
过氯酸双（2，2□-双吡啶）铂（□）	$[Pt(C_{10}H_8N_2)_2](ClO_4)_2$	706.36	淡黄色结晶
四硝基铂（□）酸钾	$K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$	493.34	无色针状晶体，空气中风解
顺式-二氯二硝基铂（□）酸钾	$cis-K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$	436.20	黄色柱状晶体，易溶于水
顺式-二溴二硝基铂（□）酸钾	$K_2[PtBr_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$	543.12	橙黄色结晶，105℃成无水合物
二碘二硝基铂（□）酸钾	$K_2[PtI_2(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$	655.14	有光泽的带红黄色柱状晶体，100℃成无水和物，易溶于水
六硝基铂（□）酸钾	$K_2[Pt(NO_2)_6]$	549.32	黄色结晶
顺式-二氯四硝基铂（□）酸钾	$cis-K_2[PtCl_2(NO_2)_4]$	528.20	淡黄色晶体
反式-二氯四硝基铂（□）酸钾	$trans-K_2[PtCl_2(NO_2)_4]$	528.20	黄色晶体
三氯三硝基铂（□）酸钾	$K_2[PtCl_3(NO_2)_3]$	517.65	黄色晶体
顺式-四氯二硝基铂（□）酸钾	$cis-K_2[PtCl_4(NO_2)_2]$	507.10	黄色柱状晶体
反式-四氯二硝基铂（□）酸钾	$trans-K_2[PtCl_4(NO_2)_2]$	507.10	黄色柱状晶体
四氰铂（□）酸钾	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$	431.40	斜方晶系柱状晶体，有黄、蓝二色性，可溶于热水
四氰铂（□）酸铷	$Rb_2[Pt(CN)_4] \cdot 1.5H_2O$	497.11	蓝白色结晶
四氰铂（□）酸铯	$Cs_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$	582.98	蓝白色结晶
四氰铂（□）酸钡	$Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$	508.55	蓝紫与黄绿二色性结晶，可溶于水
二溴四氰铂（□）酸钾	$K_2[PtBr_2(CN)_4] \cdot 2H_2O$	573.19	淡黄色结晶，溶于水
三氯（乙烯）铂（□）酸钾	$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$	390.64	黄色针状晶体，180℃分解
二-μ-氯-双{氯（乙烯）铂（□）}	$[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$	588.08	橙色结晶，熔点180℃分解
反式-二氯（乙烯）（吡啶）铂（□）	$trans-[PtCl_2(C_2H_4)(C_5H_5N)]$	373.14	黄色粉末，空气中稳定，熔点125℃
三甲基碘铂（□）	$Pt(CH_3)_3I$	367.09	黄色结晶，190℃分解，不溶于水
二氯二羰基铂（□）	$[PtCl_2(CO)_2]$	322.01	淡黄色结晶，熔点142℃
(4) 钯的主要化合物			
二氟化钯（□）	PdF_2	144.42	紫色粉末
三氟化钯（□）	PdF_3	163.41	黑色结晶性粉末，遇水分解
四氟化钯（□）	PdF_4	182.4	砖红色固体，遇水剧烈分解

续表 12.14-1

(4) 钯的主要化合物			
氯化钯（□）	$PdCl$	141.86	结晶状为红褐色，粉末状为鲜红色，潮解
二氯化钯（□）	$PdCl_2$	177.31	红色吸湿性固体，溶于水
溴化钯（□）	$PdBr_2$	266.21	暗红褐色固体，不溶于水
氢氧化钯（□）	$Pd(OH)_2$	140.41	淡黄色～暗褐色粉末
氢氧化钯（□）	$Pd(OH)_4$	174.43	暗红色固体
硫酸钯（□）	$PdSO_4$	202.46	二水合物为红褐色粉末，一水合物为橄榄绿色，潮解性
硫氰酸钯（□）	$Pd(SCN)_2$	222.56	无定形红褐色棉状，易溶于水
四氯钯（□）酸钠	$Na_2[PdCl_4]$	294.21	褐色结晶，吸湿性
四氯钯（□）酸铵	$(NH_4)_2[PdCl_4]$	320.36	橄榄色柱状晶体
六氯钯（□）酸钾	$K_2[PdCl_6]$	397.33	鲜红色结晶，难溶于水
四溴钯（□）酸钾	$K_2[PdBr_4]$	504.23	红褐色针状结晶，可溶于水，400℃以上分解
六溴钯（□）酸钾	$K_2[PdBr_6]$	664.04	黑色固体，难溶于水
双（草酸）钯（□）酸	$H_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 6H_2O$	392.57	淡黄色针状晶体，遇光、热黑化，溶于水
双（草酸）钯（□）酸钠	$Na_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$	364.47	黄色～黄褐色针状晶体
双（草酸）钯（□）酸钾	$K_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 4H_2O$	432.71	橙黄色结晶，可溶于水
双（草酸）钯（□）酸铵	$(NH_4)_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$	354.56	青铜黄色晶体
双（草酸）钯（□）酸银	$Ag_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$	552.24	黄金色针状晶体
双（水杨酸）钯（□）酸	$H_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]\cdot 2H_2O$	416.68	白色，微溶于水
双（水杨酸）钯（□）酸钠	$Na_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]\cdot 3H_2O$	478.68	淡黄色结晶，可溶于水
双（水杨酸）钯（□）酸钾	$K_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]\cdot 3H_2O$	510.87	黄色粉末，稍溶于冷水
双（水杨酸）钯（□）酸铵	$(NH_4)_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]\cdot 2H_2O$	450.74	淡黄色针状晶体
双（乙酰丙酮）钯（□）	$[Pd(acac)_2]$	304.62	金丝雀黄色结晶，180℃分解，难溶于水
反式-二氯双（硫醚）钯（□）	$trans-[PdCl_2(SR_2)_2]$		黄色～褐色固体
二氯双（二甲基硫醚）钯（□）	$[PdCl_2\{S(CH_3)_2\}_2]$	301.59	黄红色晶体，熔点 124℃，易溶于沸水
二氯双（二乙基硫醚）钯（□）	$[PdCl_2\{S(C_2H_5)_2\}_2]$	357.70	黄红色晶体，熔点 78℃
二氯双（二庚基硫醚）钯（□）	$[PdCl_2\{S(C_7H_{15})_2\}_2]$	638.23	油状物质，约 0℃结晶化
二氯双（二苯基硫醚）钯（□）	$[PdCl_2\{S(C_6H_5)_2\}_2]$	549.87	橙色针状晶体，熔点 170℃
二氯双（联苯酰硫醚）钯（□）	$[PdCl_2\{S(CO, C_6H_5)_2\}_2]$	661.91	橙色针状晶体，熔点 154℃
溴化四铵钯（□）	$[Pd(NH_3)_4]Br_2$	334.35	无色结晶
碘化四铵钯（□）	$[Pd(NH_3)_4]I_2$	428.35	无色结晶
硝酸四铵钯（□）	$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$	298.55	无色柱状晶体
四氯钯（□）酸四铵钯（□）	$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	422.78	玫瑰红色粉末，难溶于水
顺式-二氯二铵钯（□）	$cis-[PdCl_2(NH_3)_2]$	211.39	黄褐色针状柱状晶体
反式-二氯二铵钯（□）	$trans-[PdCl_2(NH_3)_2]$	211.39	黄色结晶，不溶于水
顺式-二溴二铵钯（□）	$cis-[PdBr_2(NH_3)_2]$	300.29	黄褐色柱状晶体
反式-二溴二铵钯（□）	$trans-[PdBr_2(NH_3)_2]$	300.29	黄褐色柱状晶体

续表 12.14-1

(4) 钯的主要化合物			
草酸二铵钯（□）	$[Pd(C_2O_4)(NH_3)_2]$	228.50	淡黄色针状晶体
顺式-二硝基二铵钯（□）	*cis* - $[Pd(NO_2)_2(NH_3)_2]$	232.49	淡黄色结晶
反式-二硝基二铵钯（□）	*trans* - $[Pd(NO_2)_2(NH_3)_2]$	232.49	淡黄色结晶，稍溶于水
氯化双（乙二胺）钯（□）	$[Pd(C_2H_4N_2)_2]Cl_2$	297.53	无色柱状晶体
四氯钯（□）双（乙二胺）钯（□）	$[Pd(en)_2][PdCl_4]$	474.86	红色针状晶体
六氯钯（□）双（乙二胺）钯（□）	$[Pd(en)_2][PdCl_6]$	545.76	暗褐色粉末
二氯乙二胺钯（□）	$[PdCl_2(C_2H_4N_2)]$	237.43	黄色晶体，易溶于热水
氯化四（吡啶）钯（□）	$[Pd(py)_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$	547.78	无色柱状晶体，遇水分解
四氯钯（□）四（吡啶）钯（□）	$[Pd(py)_4][PdCl_4]$	671.06	淡橙褐色结晶，不溶于水
过氯酸双（2，2□-二吡啶）钯（□）	$[Pd(bpy)_2](ClO_4)_2$	617.69	黄色柱状晶体，溶于沸水
过氯酸双（1，10□-菲绕啉）钯（□）	$[Pd(phen)_2](ClO_4)_2$	665.74	黄色柱状晶体，溶于水
四硝基钯（□）酸钠	$Na_2[Pd(NO_2)_4]$	336.44	吸湿性结晶
四硝基钯（□）酸钾	$K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$	404.67	黄色柱状晶体
顺式-双（甘氨酸）钯（□）	*cis* - $[Pd(NH_2CH_2COO)_2]$	254.54	黄色结晶
反式-双（甘氨酸）钯（□）	*trans* - $[Pd(NH_2CH_2COO)_2]$	254.54	黄色片状晶体
四氰钯（□）酸钾	$K_2[Pd(CN)_4]$	288.67	白色结晶，在空气中分解
四（硫氰酸）钯（□）酸钾	$K_2[Pd(SCN)_4]$	416.91	红色晶体，可溶于水
四（硫氰酸）钯（□）酸铵	$(NH_4)_2[Pd(SCN)_4]$	374.79	红褐色针状晶体
四（硫氰酸）钯（□）酸钡	$Ba[Pd(SCN)_4]$	476.06	极易溶于水
二氯羰基钯（□）	$[PdCl_2(CO)]_2$	410.67	黄色，室温缓慢分解
二氯二亚硝基钯（□）	$[PdCl_2(NO)_2]$	237.34	黑褐色，遇水分解
四（三苯基膦）钯（0）	$[Pd\{P(C_6H_5)_3\}_4]$	1 155.59	黄色结晶
二氯双三乙基膦钯（□）	$[PdCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$	413.65	黄色柱状晶体，熔点139℃，不溶于水
二氯双（三苯基膦）钯（□）	$[PdCl_2\{P(C_6H_5)_3\}_2]$	701.9	淡黄色结晶
二氯双（三甲基砷）钯（□）	$[PdCl_2\{As(CH_3)_3\}_2]$	417.38	单斜晶系，熔点235℃
二氯双（三戊基砷）钯（□）	$[PdCl_2\{As(C_5H_{11})_3\}_2]$	754.03	橙色结晶，熔点10℃
二-μ-氯-双［氯（三甲基砷）钯（□）］	$[Pd_2Cl_4\{As(CH_3)_3\}_2]$	594.71	小针状晶体，熔点252℃（分解），微溶于沸水
二-μ-氯-双［氯（三乙基砷）钯（□）］	$[Pd_2Cl_4\{As(C_2H_5)_3\}_2]$	678.87	熔点212℃（分解），不溶于水
二-μ-氯双[氯(三-*n*-丁基砷)钯(□)]	$[Pd_2Cl_4\{As(n-C_4H_9)_3\}_2]$	847.19	熔点128℃
二硝基双（三-n-丁基砷）钯（□）	$[Pd(NO_2)_2\{As(C_4H_9)_3\}_2]$	684.92	黄色片状晶体，熔点96℃
二硝基双（三苯基砷）钯（□）	$[Pd(NO_2)_2\{As(C_6H_5)_3\}_2]$	810.91	黄色结晶
二-μ-氯-双［氯（η-乙烯）钯（□）］	$[Pd_2Cl_4(C_2H_4)_2]$	410.72	淡黄色斜方晶系结晶
(5) 铑的主要化合物			
三氟化铑（□）	RhF_3	159.91	红色结晶性粉末
四氟化铑（□）	RhF_4	178.91	紫红色固体，遇水剧烈反应
三水合氯化铑（□）	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	263.31	红色吸湿性固体，易溶于水，100℃分解
溴化铑（□）	$RhBr_3$	342.62	黑色，易潮解
二水合溴化铑（□）	$RhBr_3 \cdot 2H_2O$	298.74	黑红色固体，易溶于水
碘化铑（□）	RhI_3	483.62	黑色结晶

续表 12.14-1

（5）铑的主要化合物			
一水合氢氧化铑（□）	$Rh(OH)_3 \cdot H_2O$	171.95	柠檬黄色粉末，不溶于水
氢氧化铑（□）	$Rh(OH)_4$	174.43	暗橄榄色粉末
亚硫酸铑（□）	$Rh_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$	554.08	白色结晶固体，可溶于水
硝酸铑（□）	$Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$	324.96	红色无定形固体，易溶于水
氰化铑（□）	$Rh(CN)_3 \cdot 3H_2O$	235.01	黄色粉末
硫氰酸铑（□）	$Rh(SCN)_3$	277.33	褐色固体
甲酸铑（□）	$Rh(HCOO)_2$	192.94	暗绿色固体
醋酸铑（□）	$Rh(CH_3COO)_2$	221.00	鲜绿色粉末，微溶于水
六氟铑（□）酸钾	$K_3[RhF_6]$	334.20	不溶于冷水、遇热水及300℃的湿空气分解
六氟铑（□）酸钠	$Na_2[RhF_6]$	262.91	黄色固体
六氟铑（□）酸钾	$K_2[RhF_6]$	295.11	黄色固体，遇水剧烈分解
六氯铑（□）酸	$H_3[RhCl_6]$	318.65	暗葡萄酒红色
六氯铑（□）酸钠	$Na_3[RhCl_6] \cdot 2H_2O$	420.66	暗红色结晶，易溶于水
六氯铑（□）酸钾	$K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	450.94	暗红色结晶，易溶于水
二-μ-氯-四（三氯锡酸）二铑（□）酸四甲基铵	$[N(CH_3)_4]_4[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]$	1 293.09	橙色固体，熔点250℃（分解）
五氯铑酸钾	$K_2[RhCl_5]$	358.37	微溶于水
五氯水和铑（□）酸钾	$K_2[RhCl_5(H_2O)]$	376.39	深红色结晶，溶于水
六氯铑（□）酸铯	$Cs_2[RhCl_6]$	581.44	蓝绿色固体
十二水六溴铑（□）酸钠	$Na_3[RhBr_6] \cdot 12H_2O$	867.51	暗红色或黑色大结晶
九溴二铑（□）酸钾	$K_3[Rh_2Br_9]$	1 042.25	红褐色结晶，可溶于温水
九溴二铑（□）酸铵（铷、铯）	$M_3[Rh_2Br_9]$（$M=NH_4$，Rb，Cs）		铵盐：绿色结晶，可溶于水；铷盐：暗绿色结晶，溶于水；铯盐：暗绿色结晶，不溶于水
五溴铑（□）酸钾	$K_2[RhBr_5]$	580.63	暗绿色晶体，易溶于水
五溴铑（□）酸铷	$Rb_2[RhBr_5]$	673.37	绿色结晶，难溶于水
三氧化铑（□）酸锂	Li_2RhO_3	164.79	
四水双（硫酸）铑（□）酸铯	$Cs[Rh(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$	499.99	暗黄色吸湿性粉末
三（草酸）铑（□）酸钾	$K_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot 4.5H_2O$	565.33	红色二色性结晶，见光分解，溶于水
反式-双（草酸）二水合铑（□）酸钾	*trans*-$K[Rh(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	390.10	黄色结晶
顺式-双（草酸）二水和铑（□）酸钾	*cis*-$K[Rh(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	372.09	黄色结晶
反式-二氯双（草酸）铑（□）酸钾	*trans*-$K_3[RhCl_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$	485.16	金黄色结晶
顺式-二氯双（草酸）铑（□）酸钾	*cis*-$K_3[RhCl_2(C_2O_4)_2]$	467.14	绿色固体
三（丙二酸）铑（□）酸钾	$K_3[Rh(C_3H_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	580.39	水溶液为红色
三（乙酰丙酮）铑（□）	$Rh(acac)_3$	400.24	橙黄色结晶，260℃升华，280℃分解，不溶于水
三（二硫代草酸-S，S□）铑（□）酸钾钙	$CaK[Rh(S_2C_2O_2)_3] \cdot 4H_2O$	542.51	黄色结晶
氯化六（硫脲）铑（□）	$[Rh(N_2H_4CS)_6]Cl_3$	665.97	金黄色结晶

续表 12.14-1

(5) 铑的主要化合物			
氯化五（硫脲）铑（□）	[RhCl $(N_2H_4CS)_5$] Cl_2	589.85	淡黄色柱状晶体，易溶于水
三氯三（硫脲）铑（□）	[$RhCl_3$ $(N_2H_4CS)_3$]	437.50	暗红色结晶，可溶于热水
氯化六氨铑（□）	[Rh $(NH_3)_6$] Cl_3	311.46	菱形板状或扁平柱状晶体，210℃分解，易溶于水
硝酸六氨铑（□）	[Rh $(NH_3)_6$] $(NO_3)_3$	391.11	白色粉末，加热爆炸性分解，易溶于水
反式-氯化四氨铑（□）	*trans* - [$RhCl_2$ $(NH_3)_4$] Cl	277.39	黄色固体，易溶于水
三氯三氨铑（□）	[$RhCl_3$ $(NH_3)_3$]	260.36	淡黄色晶体，难溶于水
氯化三（乙二胺）铑（□）	[Rh $(en)_3$] $Cl_3 \cdot 3H_2O$	443.61	白色结晶
氯化双（乙二胺）铑（□）	[$RhCl_2$ $(en)_2$] Cl	329.45	橙黄色结晶
硝酸氯化双（乙二胺）铑（□）	[$RhCl_2$ $(en)_2$] (NO_3)	356.02	有光泽的黄色固体
过氯酸三（2，2□-双吡啶）铑（□）	[Rh $(bpy)_3$] $(ClO_4)_3$	869.82	粉红色固体
反式-过氯酸二氯双（2，2□-双吡啶）铑（□）	*trans* - [$RhCl_2$ $(bpy)_2$] ClO_4	585.64	黄色固体
反式-氯化二氯四（吡啶）铑（□）	*trans* - [$RhCl_2$ $(py)_4$] Cl	525.68	黄色针状晶体，易溶于水
三氯三（吡啶）铑（□）	[$RhCl_3$ $(py)_3$]	446.53	黄色或红褐色结晶
溴化二溴四（吡啶）铑（□）	[$RhBr_2$ $(py)_4$] Br	659.03	黄色柱状晶体，易溶于热水
三溴三（吡啶）铑（□）	[$RhBr_3$ $(py)_3$]	579.93	橙色结晶，不溶于水
六硝基铑（□）酸钠	Na_3 [Rh $(NO_2)_6$]	447.94	白色结晶，440℃快速分解，溶于水
六硝基铑（□）酸钾	K_3 [Rh $(NO_2)_6$]	496.23	白色结晶，440℃急剧分解，不溶于水
六氰铑（□）酸	H_3 [Rh $(CN)_6$]	262.04	白色固体
六氰铑（□）酸钾	K_3 [Rh $(CN)_6$]	376.31	淡黄色晶体，易溶于水
五氰硝基铑（□）酸钾	K_3 [Rh $(CN)_5$ (NO_2)]	396.30	白色细结晶
六（硫氰酸）铑（□）酸	H_3 [Rh $(SCN)_6$]	454.40	石榴红色
六（硫氰酸）铑（□）酸钾	K_3 [Rh $(SCN)_6$]	568.67	暗红色柱状晶体，易溶于水
四（η-环戊二烯）二铑（□）	[Rh_2 $(C_5H_5)_4$]	466.20	橙黄色结晶，真空120℃升华，常压140℃分解，不溶于水
（η-环戊二烯）双（乙烯）铑（□）	[Rh (C_5H_5) $(C_2H_4)_2$]	224.11	黄色结晶，熔点72℃
二-μ-氯-四（乙烯）二铑（□）	[Rh_2Cl_2 $(C_2H_4)_4$]	388.94	红褐色结晶
（乙酰丙酮）双（乙烯）铑（□）	[Rh (acac) $(C_2H_4)_2$]	258.13	橙黄色结晶，0℃保存
十二羰基四铑（0）	[Rh_4 $(CO)_{12}$]	747.76	暗红色结晶，150℃分解，遇水分解
十六羰基六铑（0）	[Rh_6 $(CO)_{16}$]	1 065.6	紫褐色，氮气中200℃分解
氢化四羰基铑（□）	RhH $(CO)_4$	215.96	黄色，熔点-10℃
氰双羰基铑（□）	[Rh (CN) $(CO)_2$]$_n$		蓝色固体
二-μ-氯-四羰基二铑（□）	[Rh_2Cl_2 $(CO)_4$]	388.77	红色针状晶体，熔点126.5℃
乙酰丙酮二羰基铑（□）	[Rh (acac) $(CO)_2$]	258.04	呈红、绿二色性晶体，熔点155℃
（η-环戊二烯）二羰基铑（□）	[Rh (C_5H_5) $(CO)_2$]	224.03	浓橙色液体，熔点-11℃
氯三（三苯基膦）铑（□）	[RhCl {P $(C_6H_5)_3$}$_3$]	925.24	有红色和橙色两种结晶
溴三（三苯基膦）铑（□）	[RhBr {P $(C_6H_5)_3$}$_3$]	969.69	有橙色和暗褐色两种结晶
氯化双{1，2-双（二苯基膦乙烷）}铑（□）	[Rh $(diphos)_2$] Cl_2	970.66	黄色固体，熔点215℃
过氯酸化双{1,2-双(二苯基膦乙烷)}铑(□)	[Rh $(diphos)_2$] $(ClO_4)_2$	1 098.7	黄金黄色固体，熔点282℃

续表 12.14-1

(6) 铱的主要化合物			
三氟化铱(□)	IrF_3	249.2	黑褐色固体
四氟化铱(□)	IrF_4	268.2	挥发性红褐色粉末, 180℃升华
二氯化氢氧化铱(□)	$IrCl_2(OH)\cdot 3H_2O$	334.2	强吸湿性暗绿色结晶
四氯化铱(□)	$IrCl_4$	334.0	暗褐色潮解性物质
溴化铱(□)	$IrBr_3$	431.9	红褐色固体, 不溶于水
三氧化二铱(□)	Ir_2O_3	432.44	深绿色~黑色粉末
二水合氧化铱(□)	$IrO_2\cdot 2H_2O$	260.2	黑蓝色粉末
硫酸铱(□)	$Ir_2(SO_4)_3$	672.62	黑色柱状晶体, 溶于水
硫酸铱(□)	$Ir(SO_4)_2$	384.3	黄褐色结晶性粉末, 溶于水
十二水硫酸钾铱(□)	$IrK(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	639.62	黄色结晶
十二水硫酸铱(□)铯	$CsIr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	733.42	淡黄色结晶, 熔点 96℃
硫化铱(□)	IrS_2	256.32	鲜灰色
六氟铱(□)酸钾	$K_2[IrF_6]$	384.4	红色结晶, 稍溶于水
十二水六氯铱(□)酸锂	$Li_3[IrCl_6]\cdot 12H_2O$	642.0	黑色结晶, 易溶于水
十二水六氯铱(□)酸钠	$Na_3[IrCl_6]\cdot 12H_2O$	690.1	橄榄绿色结晶, 易溶于水
三水六氯铱(□)酸钾	$K_3[IrCl_6]\cdot 3H_2O$	576.3	橄榄绿色结晶, 溶于水
一水六氯铱(□)酸铷	$Rb_3[IrCl_6]\cdot H_2O$	679.3	绿褐色结晶
六氯铱(□)酸	$H_2[IrCl_6]$	406.9	潮解性黑褐色结晶, 溶于水
六水六氯铱(□)酸锂	$Li_2[IrCl_6]\cdot 6H_2O$	526.9	石榴红色潮解性结晶
六水六氯铱(□)酸钠	$Na_2[IrCl_6]\cdot 6H_2O$	559.0	红褐色结晶, 易溶于水
六氯铱(□)酸钾	$K_2[IrCl_6]$	483.1	黑红色~暗红色结晶
六氯铱(□)酸铵	$(NH_4)_2[IrCl_6]$	441.02	红褐色结晶, 稍溶于水, 200℃分解
十二水六溴铱(□)酸钠	$Na_3[IrBr_6]\cdot 12H_2O$	956.8	黄绿色粉末
三水六溴铱(□)酸钾	$K_3[IrBr_6]\cdot 3H_2O$	843.0	橄榄绿色针状结晶
六溴铱(□)酸铵	$(NH_4)_3[IrBr_6]\cdot 1/2H_2O$	734.8	橄榄绿色结晶, 难溶于水
一水六溴铱(□)酸铯	$Cs_3[IrBr_6]\cdot H_2O$	1 088.4	橄榄绿色结晶, 稍溶于水
六溴铱(□)酸钠	$Na_2[IrBr_6]\cdot nH_2O$		黑蓝色结晶, 溶于水
六溴铱(□)酸钾	$K_2[IrBr_6]$	749.8	暗蓝色结晶, 难溶于水
六溴铱(□)酸铵	$(NH_4)_2[IrBr_6]$	707.7	蓝色结晶
六碘铱(□)酸钾	$K_3[IrI_6]$	1 070.9	灰绿色结晶粉, 可溶于水、乙醇
六碘铱(□)酸铵	$(NH_4)_3[IrI_6]\cdot 1/2H_2O$	1 016.8	绿色晶体, 溶于热水
六碘铱(□)酸钠	$Na_2[IrI_6]$	999.6	黑蓝绿色粉末, 不溶于水
六碘铱(□)酸钾	$K_2[IrI_6]$	1 031.8	黑色结晶, 易溶于水
六碘铱(□)酸铵	$(NH_4)_2[IrI_6]$	989.7	黑蓝色结晶, 易溶于水
五氯羰基铱(□)酸钾	$K_2[IrCl_5(CO)]$	475.69	淡红色结晶, 易溶于水
五氯羰基铱(□)酸四苯基钾	$[As(C_6H_5)_4][IrCl_5(CO)]$	780.84	深红色结晶, 熔点 262℃
五氯四羰基铱(□)酸钾	$K_2[IrCl_5(CO)_4]$	559.72	蓝绿色结晶
五氯亚硝基铱(□)酸钾	$K[IrCl_5(NO)]$	438.6	红色晶体
四水合三(草酸)铱(□)酸钾	$K_3[Ir(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$	645.6	橙红色结晶, 易溶于温水
三(乙酰丙酮)铱(□)	$[Ir(acac)_3]$	489.6	黄色结晶, 熔点 269℃, 不溶于水
六(硫氰酸)铱(□)酸四丁基铵	$(Bu_4N)_3[Ir(SCN)_6]$	1 268.3	橙色结晶
氯化六(硫脲)铱(□)	$[Ir(SC(NH_2)_2)_6]Cl_3$	755.3	绿色结晶

续表 12.14-1

(6) 铱的主要化合物			
三氯三（二乙硫）铱（□）	$[IrCl_3\{S(C_2H_5)_2\}_3]$	569.13	黄色结晶，熔点 131℃，不溶于水
氯化六氨铱（□）	$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$	400.76	无色晶体，可溶于水
溴化六氨铱（□）	$[Ir(NH_3)_6]Br_3$	534.11	无色晶体，可溶于水
碘化六氨铱（□）	$[Ir(NH_3)_6]I_3$	674.93	黄白色晶体，较难融于水
硝酸六氨铱（□）	$[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$	480.5	无色柱状晶体
碘化三（乙二胺）铱（□）	$[Ir(en)_3]I_3$	753.7	无色结晶
硝酸三（2，2′-双吡啶）铱（□）	$[Ir(bpy)_3](NO_3)_3$	846.8	淡黄色针状晶体
三氯三（吡啶）铱（□）	$[IrCl_3(C_5H_5N)_3]$	535.9	黄色结晶
顺式-四氯双（吡啶）铱酸钾	*cis*-$K[IrCl_4(C_5H_5N)_2]\cdot H_2O$	549.35	橙色单斜晶系结晶
反式-四氯双（吡啶）铱酸钾	*trans*-$K[IrCl_4(C_5H_5N)_2]\cdot H_2O$	549.35	红色结晶
五氯吡啶铱（□）酸钾	$K_2[IrCl_5(C_5H_5N)]\cdot 3H_2O$	580.83	石榴红色晶体
顺式-四氯双（吡啶）铱（□）	*cis*-$[IrCl_4(C_5H_5N)_2]$	492.23	暗紫色结晶，不溶于水
反式-四氯双（吡啶）铱（□）	*trans*-$[IrCl_4(C_5H_5N)_2]$	492.23	暗紫色结晶，不溶于水
二氯四硝基铱（□）酸钠	$Na_3[IrCl_2(NO_2)_4]\cdot 2H_2O$	552.15	柠檬黄色结晶
二氯四硝基铱（□）酸钾	$K_3[IrCl_2(NO_2)_4]$	564.44	黄色结晶
六氰铱（□）酸	$H_3[Ir(CN)_6]$	351.35	无色固体，易溶于水
六氰铱（□）酸钾	$K_3[Ir(CN)_6]$	465.62	无色板状晶体，易溶于水
六氰铱（□）酸铵	$(NH_4)_3[Ir(CN)_6]$	402.44	无色结晶
十八水二氰铱（□）酸钡	$Ba_3[Ir(CN)_6]_2\cdot 18H_2O$	1 432.9	无色晶体，易溶于水
十二羰基四铱（0）	$Ir_4(CO)_{12}$	1 104.9	黄色结晶
八（三氟膦）二铱（0）	$[Ir_2(PF_3)_8]$	1 088.2	黄色固体
氯四（三氟膦）铱（Ⅰ）	$[IrCl(PF_3)_4]$	579.5	黄色结晶
四（三氟膦）铱（Ⅰ）酸钾	$K[Ir(PF_3)_4]$	583.2	无色固体
二氯氢化三（三苯基膦）铱（□）	$[IrCl_2H(PPh_3)]$	1 051.0	黄色结晶，熔点 256℃
氯二氢化三（三苯基膦）铱（□）	$[IrClH_2(PPh_3)_3]$	1 016.6	白色结晶，熔点 250℃
二氯氢化三（三苯基砷）铱（□）	$[IrCl_2H\{As(PPh_3)\}]$	1 182.9	黄色结晶，熔点 240℃
三氯三（三乙基膦）铱（□）	$[IrCl_3(PPh_3)]$	653.1	黄色柱状晶体，熔点 113℃
氯羰基双（三苯基膦）铱（Ⅰ）	$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$	780.3	黄色结晶，熔点 323℃，不溶于水
氯二氢化羰基双（三苯基膦）铱（□）	$[IrClH_2(CO)(PPh_3)_2]$	782.3	黄色结晶
氯羰基双（三苯基膦）（η-四氰乙烯）铱（Ⅰ）	$[IrCl(CO)(PPh_3)_2\{(CN)_2C=C(CN)_2\}]$	908.4	淡黄色结晶，熔点 265℃
乙腈羰基双（三苯基膦）铱（0）	$[Ir(CO)(CH_3CN)(PPh_3)_2]$	785.9	黄色针状晶体，熔点 178℃
羰基亚硝基三（三苯基膦）铱（0）	$[Ir(CO)(NO)(PPh_3)_3]$	1 037.1	橙色结晶
氢化羰基三（三苯基膦）铱（Ⅰ）	$[IrH(CO)(PPh_3)_3]$	1 008.1	
fac-三氢化三（三苯基膦）铱（□）	fac-$[IrH_3\{P(C_6H_5)_3\}_3]$	982.1	无色晶体，熔点 168℃
mer-三氢化三（三苯基膦）铱（□）	mer-$[IrH_3\{P(C_6H_5)_3\}_3]$	982.1	无色晶体，熔点 192℃
(7) 锇的主要化合物			
四氟化锇（□）	OsF_4	266.2	黄褐色粉末，可溶于水
五氟化锇（□）	OsF_5	285.2	蓝绿色固体，熔点 70℃，沸点 225.9℃
六氟化锇（□）	OsF_6	304.2	鲜黄色固体，熔点 32.1℃，沸点 47℃
七氟化锇（□）	OsF_7	323.2	黄色固体

续表 12.14-1

(7) 锇的主要化合物			
三氯化锇（□）	$OsCl_3$	296.6	黑灰色粉末，不溶于水，500℃升华
四氯化锇（□）	$OsCl_4$	332.0	红色结晶，450℃升华
四溴化锇（□）	$OsBr_4$	509.8	黑色结晶，不溶于水
碘化锇（□）	OsI	317.1	无定形金属般灰色固体
二碘化锇（□）	OsI_2	444.0	黑色固体
三碘化锇（□）	OsI_3	570.9	无定形黑色固体
二氧化锇（□）	OsO_2	222.2	黑色粉末
六氟锇（□）酸钾	$K_2[OsF_6]$	382.4	淡黄色结晶，稍溶于水
六氟锇（□）酸钾	$K[OsF_6]$	343.3	无色晶体
六氯锇（□）酸钠	$Na_2[OsCl_6]\cdot 2H_2O$	484.9	暗红色晶体，易溶于水
六氯锇（□）酸钾	$K_2[OsCl_6]$	481.1	暗红色晶体，溶于水
六氯锇（□）酸铵	$(NH_4)_2[OsCl_6]$	439.0	暗红色结晶，稍溶于水
四氯二氧化锇（□）酸钾	$K_2[OsO_2Cl_4]$	442.2	红色结晶，易溶于水
四氯二氧化锇（□）酸铯	$Cs_2[OsO_2Cl_4]$	630.0	暗绿色粉末
六溴锇（□）酸钾	$K_2[OsBr_6]$	747.8	深红色结晶
六溴锇（□）酸铵	$(NH_4)_2[OsBr_6]$	705.7	黑色结晶，微溶于水
二氧化四氢氧化锇（□）酸钾	$K_2[OsO_2(OH)_4]$	368.4	石榴红色～玫瑰色结晶，易溶于水
四氧化二氢氧化锇（□）酸钾	$K_2[OsO_4(OH)_2]$	366.4	深红色晶体，易溶于水
二氧化四（亚硫酸）锇（□）酸钠	$Na_6[OsO_2(SO_3)_4]\cdot 5H_2O$	770.5	淡褐色针状晶体，易溶于50℃的水，但会分解，无法再结晶
二氧化双（草酸）锇（□）酸钠	$Na_2[OsO_2(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$	480.2	褐色结晶，有绿黄、血红二色性
二氧化双（草酸）锇（□）酸钾	$K_2[OsO_2(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$	512.5	褐色结晶，有绿黄、黄褐二色性，难溶于水
三（乙酰丙酮）锇（□）	$[Os(acac)_3]$	487.6	暗红色晶体
溴化六氨锇（□）	$[Os(NH_3)_6]Br_3$	532.1	无色结晶
碘化六氨锇（□）	$[Os(NH_3)_6]I_3$	673.1	淡黄色结晶
氯化三（乙二胺）锇（□）	$[Os(en)_3]Cl_3$	476.9	无色晶体，易溶于水
碘化三（乙二胺）锇（□）	$[Os(en)_3]I_3\cdot 3H_2O$	805.3	黄色结晶，溶于水
氯化三（2，2□－双吡啶）锇（□）	$[Os(bpy)_3]Cl_2\cdot 6H_2O$	837.8	绿色结晶，溶于水
碘化三（2，2′－双吡啶）锇（□）	$[Os(bpy)_3]I_2\cdot 3H_2O$	966.6	黑绿色单斜晶体
过氯酸三（2，2′－双吡啶）锇（□）	$[Os(bpy)_3](ClO_4)_3\cdot H_2O$	975.1	深红紫色单斜晶系晶体
氯化三（1，10－菲绕啉）锇（□）	$[Os(phen)_3]Cl_2\cdot 8H_2O$	945.9	暗褐色柱状晶体
碘化三（1，10－菲绕啉）锇（□）	$[Os(phen)_3]I_2\cdot 3H_2O$	1 038.7	黑色晶体
氯化三（1，10－菲绕啉）锇（□）	$[Os(phen)_3]Cl_3\cdot 8H_2O$	981.3	暗红色针状晶体，易溶于水
六（异硫氰酸）锇酸四丁基铵	$(Bu_4N)_3[Os(NCS)_6]$	1 266.3	橙黄色晶体，不溶于水
三氯三（吡啶）锇（□）	$[OsCl_3(py)_3]$	533.9	褐色粉末，不溶于水
二氯四（吡啶）锇（□）	$[OsCl_2(py)_4]$	577.5	针状晶体
二溴四（吡啶）锇（□）	$[OsBr_2(py)_4]$	666.4	暗红色结晶，难溶于水
六氰锇（□）酸	$H_4[Os(CN)_6]$	350.3	白色结晶，可溶于水
六氰锇（□）酸钾	$K_4[Os(CN)_6]\cdot 3H_2O$	556.8	无色结晶，易溶于水
四氰二氧化锇（□）酸钾	$K_2[OsO_2(CN)_4]$	404.5	橙红色结晶
四氰二氧化锇（□）酸铜	$Cu[OsO_2(CN)_4]$	389.8	灰白色粉末，不溶于水

续表 12.14-1

(7) 锇的主要化合物			
四氰二氧化锇（□）酸银	$Ag_2[OsO_2(CN)_4]$	542.0	黄褐色粉末，不溶于水
双（η-环戊二烯）锇（□）	$[Os(C_5H_5)_2]$	320.4	无色结晶，熔点 229℃
五羰基锇（0）	$Os(CO)_5$	330.3	无色透明结晶
十二羰基三锇（0）	$Os_3(CO)_{12}$	906.7	灰黄色粉末
三氯三（三乙基膦）锇（□）	$[OsCl_3\{P(C_2H_5)_3\}]$	651.1	红色结晶，熔点 99℃
反式-二氯双（1，2-双二乙基膦乙烷）锇（□）	trans-$[OsCl_2(Et_2PCH_2CH_2PEt_2)_2]$	557.4	淡黄色结晶，熔点 247℃（分解）
(8) 钌的主要化合物			
三氟化钌（□）	RuF_3	158.07	暗褐色粉末，不溶于水
四氟化钌（□）	RuF_4	177.06	黄色结晶，遇水剧烈分解
五氟化钌（□）	RuF_5	196.06	暗绿色结晶
六氟化钌（□）	RuF_6	215.06	暗褐色结晶，熔点 54℃，200℃完全分解
三溴化钌（□）	$RuBr_3$	340.78	不溶于水
三碘化钌（□）	RuI_3	481.78	黑色粉末，不溶于水
四氧化钌（□）	RuO_4	165.07	挥发性黄色结晶，180℃以上爆炸
硫酸钌（□）	$Ru(SO_4)_2$	293.19	鲜红色液体，得不到固体
六氟钌（□）酸钾	$K_2[RuF_6]$	293.25	淡黄色结晶，微溶于水
六氟钌（□）酸铯	$Cs_2[RuF_6]$	347.95	淡黄色晶体
六氟钌（□）酸钠	$Na[RuF_6]$	238.05	乳黄色吸湿性结晶
六氟钌（□）酸锂	$Li[RuF_6]$	222.00	乳黄色吸湿性结晶
六氟钌（□）酸钾	$K[RuF_6]$	254.16	乳黄色粉末
六氟钌（□）酸铯	$Cs[RuF_6]$	347.96	乳黄色结晶
六氟钌（□）酸银	$Ag[RuF_6]$	322.93	橙色结晶
六氟钌（□）酸钙	$Ca[RuF_6]_2$	470.20	乳黄色粉末
六氟钌（□）酸锶	$Sr[RuF_6]_2$	517.74	乳黄色粉末
六氟钌（□）酸钡	$Ba[RuF_6]_2$	567.45	乳黄色粉末
八氟钌（□）酸钾	K_2RuF_8	331.25	白色粉末，遇水分解
六氯钌（□）酸钠	$Na_3[RuCl_6]\cdot 12H_2O$	598.94	深红色结晶，易溶于水
六氯钌（□）酸铵	$(NH_4)_3[RuCl_6]\cdot H_2O$	385.92	红色晶体
六氯钌（□）酸钾	$K_2[RuCl_6]$	391.98	暗褐色~黑色结晶
四氯二水合钌（□）酸四苯基砷	$[As(C_6H_5)_4][RuCl_4(H_2O)_2]$	662.26	红宝石红色柱状晶体
五氯亚硝基钌（□）酸钾	$K_2[RuCl_5(NO)]$	386.54	暗红紫色结晶
五氯亚硝基钌（□）酸铵	$(NH_4)_2[RuCl_5(NO)]$	344.42	紫红色晶体
五氯羰基钌（□）酸铵	$(NH_4)_2[RuCl_5(CO)]$	314.41	红色固体
氯（酞花青）钌（□）1，2-二氰苯	$[RuCl(C_{32}H_{16}N_8)]\cdot C_6H_4(CN)_2$	777.19	蓝绿色粉末
氯化六氨钌（□）	$[Ru(NH_3)_6]Cl_2$	274.16	黄色结晶，遇湿气分解
溴化六氨钌（□）	$[Ru(NH_3)_6]Br_3$	442.96	黄色晶体，溶于水
碘化六氨钌（□）	$[Ru(NH_3)_6]I_3$	583.97	褐色晶体
氯化五氨钌（□）	$[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$	292.58	黄色结晶
顺式-氯化四氨钌（□）	cis-$[RuCl_2(NH_3)_4]Cl\cdot 3/4H_2O$	289.06	橙色结晶

续表 12.14-1

(8) 钌的主要化合物			
三氯三氨钌（□）	$[RuCl_3(NH_3)_3]$	258.52	红色结晶
顺式 - 氯化二氯双（乙二胺）钌（□）	*cis* - $[RuCl_2(en)_2]Cl \cdot H_2O$	345.64	橙色结晶，遇水分解
氯化三（2，2□ - 双吡啶）钌（□）	$[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$	748.62	红色晶体
溴化三（2，2□ - 双吡啶）钌（□）	$[Ru(bpy)_3]Br_2 \cdot 6H_2O$	837.42	
碘化三（2，2□ - 双吡啶）钌（□）	$[Ru(bpy)_3]I_2 \cdot 3H_2O$	841.46	橙红色结晶
氯化二氯双（2，2□ - 双吡啶）钌（□）	$[RuCl_2(bpy)_2]Cl \cdot 2H_2O$	555.83	红褐色结晶
过氯酸化二氯双（2，2□ - 双吡啶）钌（□）	$[RuCl_2(bpy)_2]ClO_4$	583.80	红褐色结晶
三氯（2，2□ - 双吡啶）亚硝基钌（□）	$[RuCl_3(bpy)(NO)]$	393.62	褐色结晶
过氯酸三（1，10 - 菲绕啉）钌（□）	$[Ru(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	858.61	红色结晶
碘化三（1，10 - 菲绕啉）钌（□）	$[Ru(phen)_3]I_2 \cdot 2H_2O$	913.52	红色结晶，易溶于水
硝酸化三（1，10 - 菲绕啉）钌（□）	$[Ru(phen)_3](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	855.72	橙红色结晶，难溶于水
氯化三（1，10 - 菲绕啉）钌（□）	$[Ru(phen)_3]Cl_2 \cdot 8H_2O$	838.72	暗红色，易溶于水
氯化双(2,2□:6□,2″ - 第三吡啶)钌(□)	$[Ru(C_{15}H_{11}N_3)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$	710.58	暗红色结晶
三（乙酸丙酮）钌（□）	$Ru(C_5H_7O_2)_3$	398.40	红色单斜晶系柱状结晶
反式 - 二氯四（吡啶）钌（□）	*trans* - $[RuCl_2(C_5H_5N)_4]$	488.38	黄色柱状结晶，不溶于水
氯化二氯四（吡啶）钌（□）	$[RuCl_2(C_5H_5N)_4]Cl \cdot 6H_2O$	631.93	黄色晶体
三氯三（吡啶）钌（□）	$RuCl_3(C_5H_5N)_3$	444.73	黄色结晶，220℃分解
吡啶四氯双（吡啶）钌（□）	$(C_5H_6N)[RuCl_4(C_5H_5N)_2]$	481.19	橙色柱状结晶，难溶于水
四氯双（吡啶）钌（□）	$RuCl_4(C_5H_5N)_2$	401.08	黄褐色结晶，难溶于水
二水合乙二胺四乙酸钌（□）	$[Ru(Hedta)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$	498.38	黄色结晶
氯水合（乙二胺四乙酸）钌（□）	$[RuCl(H_2edta)(H_2O)] \cdot 3.5H_2O$	489.81	黄色结晶状粉末
钌（□）酸钠	$Na_2RuO_4 \cdot 2H_2O$	247.08	深红色结晶
钌（□）酸钡	$BaRuO_4$	302.40	红色沉淀，难溶于水
三（草酸）钌（□）酸钾	$K_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	536.47	绿色结晶
三（草酸）钌（□）酸钾	$K_2[Ru(C_2O_4)_3]$	443.33	黑色粉末
五（乙酸）氢氧化二钌（□）	$Ru_2(CH_3CO_2)_5(OH)$	514.37	黑色粉末
四（乙酸）二氢氧化二钌（□）	$Ru_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2$	472.33	黑色粉末，强吸湿性
乙酸化六 - μ - 乙酸 - （o，o□）- μ3 - 氧化 - 三水合三钌（□）	$[Ru_3O(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3](CH_3CO_2) \cdot 5H_2O$	876.64	暗蓝色固体，溶于水
三（乙酸）三氢氧化二钌（□）	$[Ru_2(CH_3CO_2)_3(OH)_3] \cdot 2H_2O$	466.33	黑色，不溶于水
四（乙酸）氯化二钌（□）	$[Ru_2(CH_3CO_2)_4Cl]$	473.77	红褐色结晶，熔点 230℃（分解），可溶于热水
双（二甲基二硫代氨基甲酸）亚硝酸钌（□）	$[Ru\{S_2CN(CH_3)_2\}_2(NO)]$	371.49	红色柱状晶体
六氰钌（□）酸钾	$K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$	467.57	无色晶体，可溶于水
五氰亚硝基钌（□）酸钾	$K_2[Ru(CN)_5(NO)]$	339.36	褐色晶体，难溶于水
二氰二碘二羰基钌（□）酸钾	$K_2[Ru(CN)_2I_2(CO)_2]$	541.13	淡褐色结晶，可溶于水
双（η - 环戊二烯）钌（□）	$Ru(C_5H_5)_2$	231.26	淡黄色晶体，熔点 195.5℃
过氯酸化双（η - 苯）钌（□）	$[Ru(C_6H_6)_2](ClO_4)_2$	456.20	淡黄色，难溶于水，高温爆炸
五羰基钌（0）	$Ru(CO)_5$	241.12	挥发性无色液体，熔点 - 22℃
十二羰基三钌（0）	$Ru_3(CO)_{12}$	639.33	橙色挥发性结晶
顺式 - 二氢化四羰基钌（□）	*cis* - $[RuH_2(CO)_4]$	215.13	无色液体，0℃分解，熔点 - 63℃

续表 12.14-1

(8) 钌的主要化合物			
二羰基二亚硝基钌（0）	Ru（CO)$_2$（NO)$_2$	217.10	褐色粉末，190℃分解
顺式-二氯二羰基钌（□）	*cis*-［RuCl$_2$（CO)$_2$］	228.00	黄色结晶状粉末
顺式-二溴二羰基钌（□）	*cis*-［RuBr$_2$（CO)$_2$］	316.90	乳黄色物质
顺式-二碘二羰基钌（□）	*cis*-［RuI$_2$（CO)$_2$］	410.90	橙褐色粉末
二氯四（三苯基膦）钌（□）	［RuCl$_2$（PPh$_3$)$_4$］	1 221.14	暗褐色，熔点130℃，不溶于水
二氯三（三苯基膦）钌（□）	［RuCl$_2$（PPh$_3$)$_3$］	958.85	黑色单斜晶系结晶，熔点132℃
三羰基双（三苯基膦）钌（0）	［Ru（CO)$_3$（PPh$_3$)$_3$］	971.97	淡黄色结晶，熔点170℃
二氢化羰基三（三苯基膦）钌（□）	［RuH$_2$（CO）(PPh$_3$)$_3$］	917.97	白色结晶，熔点160℃
氯氢化羰基三（三苯基膦）钌（□）	［RuClH（CO）(PPh$_3$)$_3$］	952.41	乳白色结晶，熔点209℃
反式-二氢化双{1，2-双（二乙基膦）乙烷}钌（□）	［RuH$_2${C$_2$H$_4$（PEt$_2$)$_2$}$_2$］	515.58	无色结晶，280℃分解，熔点147℃
反式-氯氢化双{1，2-双（二乙基膦）乙烷}钌（□）	*trans*-［RuClH{C$_2$H$_4$（PEt$_2$)$_2$}$_2$］	550.02	无色尖状结晶，熔点174.5℃
反式-二氢化双{*o*-苯基双（二乙基膦）}钌（□）	［RuH$_2${o-C$_6$H$_4$（PEt$_2$)$_2$}$_2$］	611.67	黄色结晶，熔点176.5℃

2　贵金属化工催化材料

催化剂在化肥、塑料、精细化工、石油化工、石油精炼、润滑剂、环境保护、医药、食品等工业中都有着广泛的应用，全世界85%以上的化学工业都与催化反应有关。由于贵金属为过渡金属元素，具有空的d能带轨道，从而具有对反应分子的亲电性、亲核性、氧化还原能力等性质。按照吸附键不能太弱也不能太强的能量适应性原理，贵金属是最理想的催化剂，在化学工业中有近50%的催化剂是贵金属催化剂。在本节中将主要介绍贵金属催化材料在无机化工、有机化工、石油化工及汽车尾气净化中的应用。

2.1　无机化工用贵金属催化材料

在无机化工中主要是将贵金属催化材料用于氨合成工业和硝酸生产工业，在国内外都有比较成熟的技术。表12.14-2主要列出了在氨合成工业和硝酸工业中所使用贵金属催化材料的基本配方和结构及国内外的主要生产厂家。

表 12.14-2　无机化工生产用贵金属催化材料

(1) 国外氨合成钌系催化剂	
基本配方和结构	Ru16.6%（质量分数），K 9.6%（质量分数），载体为含石墨的活性炭，型号KE-1520，专利号British Patent.1565074（1980）
用途	用于低温低压氨合成工艺（KAAP），催化H_2与N_2合成NH_3的反应（1992年工业化）
生产厂家	英国石油公司（BP）开发，美国Engelhard公司生产
(2) 氨氧化制硝酸催化剂	
基本配方和结构	S201：Pt > 92%、Pd3.8% ~ 4.2%、Rh ≥ 3.4%；四组分合金网：Pt-Pd-Rh-稀土
用途	用于氨氧化法制硝酸生产中由NH_3制备NO的催化反应过程
生产厂家	南京化工集团公司催化剂厂等

续表 12.14-2

(3) 国外硝酸生产用铂网催化剂	
基本配方和结构	DB750（美Engelhard）：Pt90%、Rh10%；新型（美Engelhard）：Pt45% ~ 55%、Rh5% ~ 7%、Pd30% ~ 40%；JMM10（英JMM）：Pt90%、Rh10%；95Pt5Rh（德Degussa）：Pt95%、Rh5%；PtRhPd（俄ТИАЛ）：Pt92.2% ~ 92.8%、Rh3.3% ~ 3.7%、Pd3.8% ~ 4.2%
用途	氨氧化制硝酸
生产厂家	Engelhard、JohnsonMatthey、Degussa、ТИАЛ

2.2　有机化工用贵金属催化材料

贵金属由于具有特殊的选择催化性，所以在有机合成反应中有十分广泛的应用。表12.14-3列出了有机化学反应中的贵金属催化材料，而表12.14-4则主要列出了专门用于不对称催化反应的有机配位贵金属催化材料。

2.3　石油化工用贵金属催化材料

贵金属催化材料在石油化工中主要用于石油精炼过程中对不饱和烃类化合物、芳香化合物及含有羧酸、硝基、羰基等官能团化合物的加氢反应。表12.14-5针对这几种反应类型列出了相应的催化材料。

2.4　汽车尾气净化用贵金属催化材料

2.4.1　贵金属在汽车尾气净化催化剂中的作用

目前国内外市场销售的催化剂产品普遍使用的是Pt、Pd、Rh为主要活性组分的三效催化剂。这三种贵金属在催化剂中各自发挥着重要的作用。铂是第一代氧化型汽车尾气净化催化剂中必不可少的元素，对一氧化碳和碳氢化合物具有显著的催化活性。在催化剂中铂的负载量对催化剂的起燃温度影响很大，而且添加过渡金属有助于提高铂催化剂对氮氧化物的还原活性。钯也是三效催化剂的重要活性组分，主要用来催化氧化CO和HC。但钯与铂相比，具有较高的催化还原NO_x的能力，但单钯催化剂的钯用量很大，Allied Signa研究者就曾给70.63 g/m^{3}的纯钯催化剂和0.7g/L的5:1

表 12.14-3　有机化工用贵金属催化材料

反应类型	反应举例	催化材料
烯烃的气相氧化	乙烯与乙酸反应制备乙酸乙烯酯	Pd
	乙酸乙烯酯氧化为 1，4-二乙酰氧基-1，3-丁二烯	醋酸钯
	乙烯和乙酸反应制乙二醇二乙酸酯	氯化钯
	乙烯氧化成乙二醛（收率 80%~90%）	钯盐+氯化锂
	乙烯与乙酸反应生成乙二醇一乙酸酯（收率 90%）	氯化钯
	丙烯、乙酸和氧气混合反应得到乙酸烯丙酯	4% Pd/TiO_2
烯烃的液相氧化	苯乙烯氧化为乙酰苯或苯乙醛	$PdCl_2$
	1-甲基环丁烯氧化重排为环丙基甲基酮	$PdCl_2$
	苯基环丙烷氧化为 60% 苯基乙基酮和 35% 的苄基甲基酮	$PdCl_2$
	己烯氧化为 98% 的己酮	$PdCl_2$
	4-甲氧基-1-丙烯基苯氧化为对甲氧苯基丙酮	氧化钯
	丁烯醛先被氧化为乙酰乙醛，再环化为 85%1，3，5-三乙酰苯	氧化钯
	乙酸与 1-辛烯液相反应得伯辛烯醇乙酸酯	醋酸钯
	苯乙烯氧化生成苯甲醛	$RhCl_3$ 或 $RhCl(Ph_3P)_3$
	苯乙烯氧化生成乙酰苯	$RhCl_3$ 或 $RhCl(Ph_3P)_3$
	苯乙烯氧化生成乙酰苯和苯甲醛的混合物	$RhCl_3$ 或 $RhCl(Ph_3P)_3$
	苯乙烯氧化生成氧化苯乙烯	$RuCl_2(Ph_3P)_3$
	（+）-香芹蓋烯氧化为香芹鞣酮和胡椒酮的混合物	$RhCl(Ph_3P)_3$
	环己烯氧化	$RhCl(CO)(Ph_3P)_2$ 或 $PtO_2(Ph_3P)_2$ 或 $IrI(CO)(Ph_3P)_2$ 或 $IrCl(N_2)(Ph_3P)_2$ 或 $RhCl(Ph_3P)_3$ 或氯化三(三苯基膦)合铑或乙酰丙酮铑或 2-乙基己酮酸铑
复杂烯烃的氧化	四环素系列化合物氧化	乙酸钯
	降冰片烯的氧化	氯化钯
	环己烯氧化成环己酮（收率 95%）	氯化钯
	环己烯氧化为 1，4-二氧杂螺［4，5］癸烷	氯化钯
	乙烯氧化为 2-甲基-1，3-二氧杂环戊烷（收率 91%）	氯化钯
	丙烯腈氧化为 1，3-二氧杂戊烷-2-乙腈	氯化钯
	1-己烯氧化生成（70%）的 2-正丁基-2-甲基-1，3-二氧杂戊环-4-甲醇和 26% 的己酮	氯化钯
	2，5-二氢呋喃氧化得到 94% 3，3-二乙氧基四氢呋喃	氯化钯
氧化偶合	苯氧化得到联苯（90~110℃）	氯化钯或硝酸钯的乙酸溶液
	甲苯在乙酸中氧化为 45% 的乙酸苄酯	氯化钯或硝酸银的乙酸溶液
	在硫酸中氧化为安息香酸	硫酸钯的 20% 硫酸溶液
	苯醚氧化为二苯并呋喃	乙酸钯
	苯乙烯与氯苯反应生成反式芪类	钯盐
	1-丁烯与苯偶合、顺式或反式丁烯与苯偶合生成 2-苯基-顺丁烯	钯盐
	苯乙烯和乙烯制备苯丁烯，主要异构体为反-1-苯基-1-丁烯	二（μ-氯）·二氯·双（苯乙烯）合二钯
	苯乙烯和二戊铁反应生成反-α-苯乙烯基二戊铁	乙酸钯
	烯烃和氯汞基二戊铁相互反应使烯烃二戊铁化	氯化铜和钯
	氯汞基二戊铁偶合成联二戊铁	钯
	多种芳基汞的偶联反应	钯盐
	芳香烃侧链引入卤素的反应	Li_2PdCl_4
乙酰氧基化	将乙酸、苯、氧气、氮气按照 4:1:0.5:1.5 的比例混合在 155℃ 制得 70%~75% 的乙酸苯酯	加了镉和乙酸钾的钯/硅胶或 Ir、Ru、Rh 盐
	萘与 CF_3COOH 室温反应生成三氟乙酸 α-萘酯	$Pd(OOCCF_3)_2$
	羧酸与甲苯反应制苄酯	乙酸钯
烷基芳烃的氧化	二氢苊、乙苯、芴、正丙苯等空气氧化生成相应的酮；	$RhCl(Ph_3P)_3$
	2，3-环戊烯并吲哚经氧化生成内酰胺；2，3-环庚烯并吲哚氧化为四氢菲啶酮	还原铂

续表 12.14-3

反应类型	反应举例	催化材料
醇的氧化	碳水化合物氧化，如对单糖、多糖进行选择氧化	Pt/C
	氨基糖的氧化	活性下降的氧化铂
	环醇氧化	Pt/C
	甾族化合物氧化为相应的酮	还原铂
	简单醇类氧化为醛或酸	Pd/C 或 Pt/C
	氧化脱氢（如：1，2，3，4－四氢化萘、萘烷、环己烷等的脱氢）	Pt/Al_2O_3（丸状）或 Pd（II）或二氯·双（三苯基膦）合钯（II）或乙酸丙酮钯（II）等配合物
	N－脱烷，如叔胺脱甲基	30%Pd/C
气相氧化	氧化 SO_2 制硫酸	$Pt/MgSO_4$（现用 V_2O_5）
	氨空气氧化制硝酸	Pt/Rh 合金网
氧化	烯烃羟基化生成连二醇类化合物的反应；歧化，如用亚砜的歧化制备砜	四氧化锇
	芳烃氧化，如对叔丁基苯酚转化为新戊酸；苯基环己烷转化为环己烷羧酸等	四氧化钌
	醇氧化，如氧化铂醇生成酸；氧化仲醇生成酮；氧化甾族生成相应的酮等	
	烯烃和炔烃氧化，如氧化烯烃生成酮或酸，氧化炔烃生成相应的α－二酮	
	氧化 2－丁基－1－辛烯生成十一烷酮－5；氧化 1－十二碳烯成为十一烷酸	
芳构化	碳环化合物	Pd/C 或 Rh/Al_2O_3
	含氮化合物	Pd/C
	吡咯	Pd/SiO_2
	其他杂环化合物，如含硫化合物、二氢呋喃、二氢香豆素等	Pd/C
新键生成	碳－碳键，如喹啉生成联喹啉	Pd/C
	碳－氮键，如 3－（2′－吡啶基）－1－丙醇闭环生成中氮茚	
	碳－氧键，如乙二醇生成 2，3－二氢对二氧杂环己烯	
酮脱氢	如，环己酮脱氢生成苯酚等	Pt/C 或 Pd/C
脱烷和异构化	如，1，1，3－三甲基环己烷生成间二甲苯和甲烷；1，1，3－三甲基环己烷与仲丁基氯发生异构化转化为 1，2，4－三甲苯（32%）和 1，2，3－三甲苯（21%）	Pt/Al_2O_3 或 Pd/Al_2O_3
官能团脱除	羟基与硝基，如烯丙基甲醇脱羟基生成 1－正丙基菲等	Pd/C
官能团脱除	羧酸和酯，如 7－羧基－1，8（9）－对盖二烯脱羧芳构化生成 7－羧基－对异丙基苯甲烷	Pd/C
	酮，如 2，6－二（1－环己烯基）环己酮生成间三联苯	Pd/Al_2O_3
	醚，如高紫檀素生成香豆素	Pd/C
	氮－氮键脱除	Pd/C
烯烃加氢	不饱和羧酸、酯、醛、酮、腈、硝基化合物等	氢氯·三（三苯基膦）合钌；氯·三（三苯基膦）合铑（末端双键加氢）
加硫化物	4－（2－噻吩甲酰基）－1－丁烯	$(Rh_3P)_3RhCl$
加标记	亚油酸甲酯进行氚处理生成四氚衍生物	氯·三（三苯基膦）合铑（I）
	环己烯加氚	氯化钌（II）
消旋化	芳香族烯烃加氢发生歧化生成饱和化合物和芳香族化合物	$(Ph_3P)_3RhCl$
不对称加氢	3－苯基丁－2－烯酸甲酯加氢生成（＋）－或（－）－3－苯基丁酸甲酯	Py_3RhCl_3
炔类三键选择加氢	含两个三键的烃和醇；与烯键共存；与醛基或酮基共存；与卤素共存；与硝基共存	$Pd/CaCO_3$ 或 $Pd/BaSO_4$ 或 Pd/C
烯类双键选择加氢	与醛基或酮基共存；共轭双烯酮；双烯或多烯；不饱和含氮化合物；易氢化基存在	氧化铂或 Pd/C 或 $Pd/BaSO_4$ 或 $Pd/SrCO_3$ 或 $Pd/CaCO_3$
硝基选择加氢	部分加氢；含易氢化基的族硝基化合物；易氢化的基；脂肪族硝基化合物	氧化铂或 Pd/C 或 $Pd/BaSO_4$ 或 $Pd/SrCO_3$ 或 $Pd/CaCO_3$
芳环选择加氢	苯环；呋喃环和吡咯环；吡喃和吡喃酮；吡啶、喹啉、异喹啉	Rh/Al_2O_3、Ru/C、Pd/C、氧化铂、氧化钯
腈类选择加氢	环状化合物；酮；易加氢基	氧化铂或铂、钯、铑
肟类选择加氢	部分加氢；其他官能团存在；易氢化基存在	氧化铂或 Pd/C
羰类选择加氢	环状化合物；其他官能团；易氢化基	Pd/C 或氧化钯或氧化铂
碳－氮键选择加氢	呋喃环；烯键；羰基、氰基；易氢化基	Pt/C 或氧化铂
还原性胺化		Pt/C 或氧化铂
还原性烷基化	烯键；易氢化基	Pt/C 或氧化铂
氢解	含氧、氮烯丙基化合物	Pt/C 或氧化铂

续表 12.14-3

反应类型	反应举例	催化材料
脱苄	N-苄基和 O-苄基；O-苄基存在时的 N-苄基；其他易氢化基	Pd/C
脱卤	不同卤素间；同一卤素间；其他官能团存在	氧化铂或 Pd/C 或 Pd/$BaSO_4$ 或 Pd/$CaCO_3$
羧基、醇等氢解	含羧基的物质；醇醚	Pd/$BaSO_4$ 或 Ni-Pt 或氧化铂或 Pd/C
双键移动	均相催化剂	氯·三（三苯基膦）合铑或氯化铑
	多相催化剂	铂/氧化铝或氧化硅、钯/氧化铝、钯/碳
各种异构化	构型变化	Pd/SiO_2 或 Pd/C 或 Pd-Zn-Fe$(OH)_3$
	骨架异构	Pt/Al_2O_3、Pd/C、$(Ph_3P)_3RhCl$
	芳构化	Pd/C
	价态异构	Pd（II）、Ag（I）、$[Rh(CO)_2Cl]_2$、$[PhCN]_2PdCl_2$
齐聚、调聚、缩合、羰基化、加氢甲酰化	烯烃的齐聚	双（π-烯丙基）合钯、Rh/C、$(Ph_3P)_3RhCl$、马来酸酐·双（三苯基膦）合钯、氯·三（三苯基膦）合铑、$(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$、$Rh_2Cl_2(C_2H_2)_4+Ph_3P$
	炔烃的齐聚	Pd/C、$(Ph_3P)_2(CO)RhCl$、$(Ph_3P)_3RhCl$、$Rh_4(CO)_{12}$、$(PhCN)_2PdCl_2$
齐聚、调聚、缩合、羰基化、加氢甲酰化	烯烃的调聚	氯化钯、氯·（π-烯丙基）合钯、马来酸酐·双（三苯基膦）合钯、$PdBr_2(Ph_3PCH_2PPh_2)_2$、乙酸钯、（π-巴豆基）·双（三苯基膦）合铑（I）、$Pd(acac)_2RhCl_3(OH)_3$
	烯烃的二烯加成	$PdCl_2$
	醇酮的缩合	Pd/C、Pd/Al_2O_3、Pd/$CaCO_3$
	炔属化合物羰基化	$PdCl_2$ 或 $[Ru(CO)_4]_3$ 或氯·三(三苯基膦)合铑
	胺类化合物羰基化	$PdCl_2$、$Rh_2Cl_2(CO)_4$、氯·羰基·双(三苯基膦)合铑、$(Ph_3P)_2(CO)IrCl$
	叠氮化物、醇类、卤化物羰基化	氯·三（三苯基膦）合铑、氯化铑、氯化钯、铂/石棉
	烯烃羰基化	$PdCl_2$、$(Ph_3P)_2PdCl_2$、$(Ph_3P)_3PdCl_2(C_5H_{11}N)$、$(Ph_3P)PdCl_2(PhCH_2NH_2)$、$(Ph_3P)PdClC_3H_5$、$[(C_4H_9)_3P]_2Pd$
	烯烃化合物羰基化	氯化钯、二氯·双（三苯基膦）合钯、三[三（对氟苯基）膦]合铂、钯/炭、氧化铑
	硝基化合物羰基化	Rh/C、$RhCl_3$、Pd/Al_2O_3、Pd/C
	烯烃加氢甲酰化	$HRh(CO)(Ph_3P)_3$、Rh/C、氧化铑、羰基铑、双[氯（1，5-环辛二烯）]合铑

表 12.14-4 不对称催化反应用贵金属催化材料

反应类型	催化剂
烯烃的不对称氢化反应	铑-手性二膦催化剂
	$[Rh(NBD)_2]^+BF^-$
	$[Rh((R,R)-t-Bu-MiniPHOS)_2]^+PF_6^-$
	[Rh(不对称取代的 DIOP)(COD)]$^+BF_4^-$
	[Rh(COD)(含硼 DIOP 类似物)]PF_6
	[2,3-*bis*-*O*-(diarylphosphinite)]Rh(I)
	含有手性二戊铁二膦衍生物的膦-铑
烯烃的不对称氢化反应	反式螯合的手性二膦配体 TRAP 铑（I）
	PrTRAP 配体 Rh（I）配合物
	平面杂环的二戊铁二膦配体铑（I）络合物
	$[(s,s)-Et-DuP-Rh]^+TfO^-$
	$Ru(BINAP)(OAc)_2$
	手性膦二胺配体（PN_2）铑（I）
	手性吡啶基二膦配体（2R，4R）-Py-Skewphos 配体铑（I）
	$[BCPM-Rh]^+$配合物

续表 12.14-4

反应类型	催化剂
α，β-不饱和酯和α，β-不饱和酰胺的不对称氢化反应	[(*R*，*R*) -膦氧配体 Rh- (COD)] BF_4
	带有含膦杂环的手性二膦配体与 Rh $(COD)_2BF_4$ 组成的手性催化剂
烯胺不对称氢化反应	Rh(I) - DIOP 配合物
	Ru(BINAP)$(Oac)_2$
	[Rh(*S*) - TolBINAP]$(Oac)_2$
	Ru[(*R*) - BINAP]$(O_2CCF_3)_2$
	[Ru(COD)(CDP)]BF_4
	[Rh$(COD)_2$]OTf + (R,R) - BICP
	(*R*,*S*) - Me - PennPhos - Rh
不饱和醇的不对称氢化反应	Ru (BINAP) $(Oac)_2$
	Ru [(*R*) - tolBINAP $(OAc)_2$]
非官能团烯烃的不对称氢化反应	[Ir(COD)(PCy_3)(Py)]$^+$[PF_6]$^-$
酮的不对称氢化反应	(*R*)或(*S*) - BINAP - Ru
	[(*R*) - BINAP]Ru$(O_2CPh)_2$
	[(*R*) - BINAP]Ru(2,6 - 二甲氧基苯甲酸根)^2
	[(*R*) - BINAP]Ru(2,6 - 二氟苯甲酸根)$_2$
	[(*R*) - BINAP]Ru(4 - 甲氧基苯甲酸根)$_2$
	[(*R*) - BINAP]Ru(三氟乙酸根)$_2$
	(*R*,*S*) - BPPFOH - Rh
	Rh - AMPP, Rh - BAMP
	Ru - AMPCP
	$RuCl_2$(BINAP)$(dmf)_n$ - 二胺 - KOH
	$RuCl_2$(XylBINAP)$(dmf)_n$ - 二胺 - KOH
	以(s,s) - BPPM 和(s) - Cp,Cp - Oxo-ProNOP 为手性配体的 Rh(Ⅰ),Ru(Ⅱ)催化剂
	$RuBr_2$(*s*) - MeO - BIPHEP
	Ru - BINAP - 手性二胺 - KOH
	Ru - BICP - 手性二胺 - KOH
亚胺的不对称氢化反应	Rh(I) - (*R*) - Cycphos
	[RhCl(NBD)]$_2$BDPP
	[Ir(I)(COD)]$^+$ PF_6^-
	Ru(II) - (*R*) - BINAP
	Ir(I) - MOD - DIOP + 四丁基碘化铵
	Ir(I) - BCMP + 碘化铋(Ⅲ)
	Ir(I) - BICP
	(*R*) - BINAP - Ir(I) - F_4 - Phthalimide
不对称氢转移反应	由 Ru(II)和具有 C2 对称性的手性配体组成的配合物
	RhCl[(*R*,*R*) - TsCYDN]
	RhCl[(*R*,*R*) - TsDPEN]
	IrCl[(*R*,*R*) - TsCYDN]
	IrCl[(*R*,*R*) - TsDPEN]
	[$RuCl_2$(arene)]$_2$ + 手性配体
	Ru(II) - 芳烃络合物和手性 1,2 - 二胺组成的原位催化剂
烯烃的不对称异构化反应	[Rh(*s*) - BINAP(CH3OH)$_2$]ClO_4
	[Rh((*s*) - BINAP)$_2$]ClO_4
	[Rh(*R*) - BINAP(COD)]$^+$
	[Rh(二膦)]$^+$
	[Rh(Cyphos)]$^+$
	$PdCl_2$ - (*s*) - Bn - Phox(R = CH_2Ph)/$AgBF_4$
	$Pd_2(dba)_3$;$CHCl_3$
	[(η^6 - I - PrC_6H_4Me)Ru(Pesa)I]
	[Rh(BIPNOR)(COD)]$^+$
不对称二羟化和氨羟化反应	OsO_4
	$K_2OsO_2(OH)_4$
	$RuCl_3.H_2O$
不对称氢甲酰化及其他类似反应	$PtCl_2(SnCl_2)$(R,R)DIOP
	$PtCl_2(SnCl_2)$ - (R,R)DIOP
	C_2 - 对称的手性双膦配体 - PtCl($SnCl_3$)
	没有 C_2 - 对称轴的手性膦配体 - $PtCl_2$ - $SnCl_2$ 络合物
	RhH(CO)$(PPh_3)_3$
	[RhCl$(C_2H_4)_2$]$_2$
	[Rh$(CO)_2$Cl]$_2$
	(R,R) - DIOP - $(mCF_3)_4$ - 铑配合物
	Rh (COD) (acac)/(*R*, *R*) - DIOP - $(mCF_3)_4$
	RhH(CO)$(PPh_3)_3$/(*R*,*R*) - DIOP
	[Rh(CO_2)(acac)]/手性膦/氧膦配体
	(R) - BINAP - Rh(I)
	(R) - BINAP - Rh(COD)BF_4
	[Rh(COD)]BF_4 - (*s*) - QUINAP
不对称氢硅烷化反应	[Rh(COD)Cl]$_2$/(+) - DIOP
	[Rh$(C_2H_4)_2$Cl]$_2$/Glucophinite
	Pythia - (Et,H) - Rh
	Pybox - I - Pr - Rh

续表 12.14-4

反应类型	催化剂
不对称氢硅烷化反应	手性膦 - 钯(或铂)
	$[Rh(CH_2 = CH_2)_2Cl]_2/(R,R)$ - DIOP
	单齿膦配体 MOP 和钯组成的催化剂
	4x - Pybox - $RhCl_3$
	P,N - 螯合配体 Rh 催化剂
不对称 Diels - Alder 反应	$[PdL_2(RCN)_2](BF_4)_2$
	$[Pd(BINAP)(PhCN)_2](BF_4)_2$
	$[Pt(s)$ - $BINAP(PhCN)_2](BF_4)_2$
不对称生成碳 - 碳键的反应	$PdCl_2[(+)$ - DIOP]
	[Pd(*s*, *s*) - Chiraphos(η^3 - C_3H_5)]$^+$ ClO_4^-
	$Pd_2(dba)_3CHCl_3$
	$Pd(PPh_3)_4$
	$[PdCl(\eta_3 - C_3H_5)]_2/L$
	$Pd(OAc)_2$
不对称生成碳 - 碳键的反应	$[IrCl(COD)_2]$与 π - 接受体配体(如叔膦)原位生成的催化剂
	$RhCl(PPh_3)_3$ 和三烷基亚磷酸酯 $P(OR)_3$生成的原位催化剂
	$PdCl_2$ - (*R*),(*S*) - PPFA
	$PdCl_2$[(*s*) - Phephosl]
	(*R*) - BINAP - AgOTf
	$[Au(c - C_6H_{11}NC)_2]BF_4$
不对称环丙烷和氮丙啶化反应	$Rh_2(OAc)_4$
	$Rh_2(s - DOSP)_4$
	2 - 氧代吡咯烷铑(Ⅱ)
	2 - 氧代恶唑烷铑(Ⅱ)
	2 - 氧代咪唑烷铑(Ⅱ)
	2 - 氧代氮杂环丁烷铑(Ⅱ)
	恶唑啉基吡啶与[Ru(Ⅱ)Cl_2(对异丙基苯甲烷)]$_2$ 反应生成的化合物

表 12.14-5　石油化工用贵金属催化材料

反应类型	反应实例	催化剂
炔烃化合物的选择加氢	苯乙烯中苯乙炔的选择加氢	往含有 0.3%钯的氧化铝中加入原子比为 3:1 的醋酸铅和醋酸锡
	乙烯基乙炔选择加氢回收丁二烯	用 Sb、Te 与 Pd 制成二元催化剂
	乙炔加氢	Te 含量 $< 500 \times 10^{-6}$的 Pd 催化剂
烯烃化合物的选择加氢	加氢法除掉丁烷中的杂质丁二烯	以 H_2S 等毒化的 Pd - 氧化铝催化剂
	环戊二烯加氢制环戊烯	往 Li/Al 尖晶石中加入 Pd、Cr 或 Ti 等或以螯合树脂为载体的胶体 Pd 催化剂
	异戊二烯加氢成异戊烯	0.5%Pd/Al_2O_3（放置一夜）或 Pd/SiO_2 催化剂
羰基化合物的加氢	脂肪族羰基加氢	加入 $FeCl_2$ 和 $SnCl_2$ 的 Pd 催化剂或 Rh - Fe/SiO_2 双金属催化剂
	肉桂醛制肉桂醇	5%Pt/石墨
	三甲基对苯醌加氢制 2，3，5 - 三甲基氢醌	1%Pd 沸石粉末催化剂
羧酸的加氢	己二酸制 1，6 - 己二酸	由 Re_2O_7 和 Pd $(NO_3)_2$ 配制的 0.2%Pd/2%Re 石墨环
	由丁二酸制 γ - 丁内酯或 1，4 - 丁二醇	将 $PdCl_2$ 浸在 TiO_2 淤浆中用氢气还原后再用 O_2 处理，然后加入 $(NH_4)_2ReO_4$，再用同样方法处理后得到 Pd（1%）/Re（4%）/TiO_2
	无水马来酸加氢制 γ - 丁内酯	Pd/Co/Nb_2O_5
硝基化合物的加氢	芳香族硝基化合物的液相加氢	Pd/C 粉或 Pd/Pt（50/1）/炭粉
	卤代硝基苯加氢	Pt/C 或 Pd 酸性离子交换树脂或 Pd、Pt 负载在沸石上
芳香族化合物的加氢	苯加氢	PtO_2、Rh_2O_3、RuO_2、Ru 负载在 Al_2O_3 或炭载体上
	苯胺加氢	在 Ru $(OH)_3$ 中加入 LiOH
	二甲苯加氢	以 Rh、Ru、Pt 采用共沉淀法制备二元体系炭粉载体催化剂
	苯部分加氢制环己烯	1%Ru/La $(OH)_3$，ZnO 为助剂
	重质油催化转化	Pt/H - SAPO - 11

铂/铑催化剂划了个等号。提高钯性能的方法，主要是加入镧、铈、锆、钡等金属氧化物。Sekiba 等研究了 Pd (2.83 g/L) - 稀土复合氧化物三元催化剂，发现在宽的 A/F 时，其性能优于 Pt - Rh (0.88 g/L) 的催化剂，而在窄的A/F时，对 NO 的转化率低于 Pt - Rh 催化剂。铑在越来越严格的三效催化剂中发挥着极为重要的作用。铑可以有效地选择还原 NO_x，但氧气的浓度会直接影响其转化效率。除铂、钯、铑这三种已广泛用于汽车尾气净化催化剂外，金、银、钌等也属于研究范围之列。对 Au 催化材料研究热点主要集中利用其良好的室温催化 CO 氧化的性能，以解决汽车发动机冷启动排放问题。这种技术还处于研制开发阶段，尚未商业化推广使用。

2.4.2 几种典型的汽车尾气净化用贵金属催化材料

根据各国的资源状况、发动机类型、油品、路况、车况等一系列差异，汽车尾气净化催化材料也各有特色，表 12.14-6 列出了几种主要的汽车尾气净化用贵金属催化材料。

表 12.14-6 汽车尾气净化用贵金属催化材料

类型	举例
添加少量贵金属的钙钛矿型氧化物催化剂	$LaFe_{0.96}Pd_{0.04}O_3$；$LaCo_{0.96}Pd_{0.04}O_3$；$LaPtO_4$；添加少量 Rh 的 La - Mn 系钙钛矿氧化物
负载型贵金属催化剂	活性组分：Pt、Rh、Pd、Au、Ir、Ag 等，担体为含有 Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、TiO_2、ZnO 等中的一种或几种组分的整体式陶瓷蜂窝载体或主成分为 Fe、Cr、Al 或 Ni、Cr、Al 的金属蜂窝载体
分子筛型贵金属催化剂	活性组分为：Cu、Pt、Co、Ag、Fe、Ga、In、H、Ce、Zn、Mn、Ni、Ca、La 等，其中以 Cu 研究最多。分子筛包括 ZSM - 5、丝光沸石 MCM - 41，MFI，SAPO - 34，镁碱沸石，X 型沸石，Y 型沸石和 L 型沸石等
双功能催化剂	沸石系列，如 Pt/In/H - ZSM - 5、Rh/In/H - ZSM - 5、Pd/Co/H - ZSM - 5、Mn_2O_3Sn - ZSM - 5 等；氧化物系列：如 Co/Al_2O_3、$MnO_2/Au/Al_2O_3$、$La_{0.59}Sr_{0.39}MnO_3/Al_2O_3$ 等
四效催化剂	Pt/ZSM - 5 和柴油机氧化催化剂 Pt/DOC 组成的双床催化剂等

2.5 贵金属化工产品

目前国内的很多化工产品生产企业都有多种贵金属化工产品销售，表 12.14-7 ~ 表 12.14-13 列出了贵金属化合物及作为催化剂的产品，表 12.14-14 列出了国内生产企业销售的贵金属化工产品的物化参数及规格，所列产品主要来源于以下生产企业：昆明贵金属研究所、陕西开达化工公司、西安凯立化工有限公司、宝鸡市瑞科有色金属有限责任公司、江苏靖江催化剂总厂、上海久山化工有限公司、常州科丰化工有限公司、沈阳展宇科技开发有限公司、苏州市华发催化剂有限公司、浙江台州贵金属催化剂厂、琼海坤元贵金属有限公司等。

国外一些大型化工产品生产企业，如 JohnsonMatthey 公司在贵金属化合物合成方面已取得重要进展，在全球销售的各种规格的贵金属化工产品几百种，为便于查阅，表 12.14-15 列出了在全球销售的一些具有代表性的贵金属化合物产品及所对应的产品编号。

表 12.14-7 钯催化剂产品及钯化合物

(1) 钯催化剂产品

产品名称	载体类型	贵金属含量	应用
钯炭催化剂	活性炭	5% 10% 0.5%	加氢、脱氢、氧化
氢氧化钯炭催化剂	活性炭	5%、10%	
钯氧化铝催化剂	氧化铝粉 氧化铝球	5% 0.3%、0.5%、1.0%	
钯碳酸钙催化剂 林德拉催化剂	碳酸钙	5%	
钯树脂催化剂	树脂	0.5%	
钯碳酸钡催化剂	碳酸钡	1%、5%	
钯硫酸钡催化剂	硫酸钡	1%、5%、10%	
钯氧化硅催化剂	氧化硅	1%、5%	
钯石墨催化剂	石墨	5%、10%	

(2) 钯化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
氧化钯	PdO	≥85.0	黑色粉末
硝酸钯	$Pd(NO_3)_2\cdot 2H_2O$	40.0%	深棕色结晶
醋酸钯	$[Pd(OAC)_2]_3$	47.7%	棕色针状结晶粉末
氯化钯	$PdCl_2$	60.0%	红褐色结晶粉末
氢氧化钯	$Pd(OH)_2\cdot nH_2O$	60.0%	棕色粉末
硫酸钯	$PdSO_4\cdot 2H_2O$	44.6%	红棕色结晶粉末
氯钯酸铵	$(NH_4)_2PdCl_4$	37.4%	玫瑰红结晶粉末
氯钯酸钾	K_2PdCl_4	32.6%	黄褐色结晶粉末
二氯二氨钯	$Pd(NH_3)_2Cl_2$	50.3%	黄色结晶粉末
二氯四氨钯	$Pd(NH_3)_4Cl_2\cdot H_2O$	40.5%	浅黄色结晶粉末
钯黑	Pt - C	99.9%	黑色粉末
三苯基膦钯	$Pd[(C_6H_5)_3P]_4$	9.2%	黄褐色粉末
三苯基膦乙酸钯	$Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$	14.2%	黄色粉末
反二腈苯二氯化钯	*trans* - $PdCl_2(PhCN)_2$	27.7%	黄色粉末

表 12.14-8　铂催化剂产品及铂化合物

(1) 铂催化剂

产品名称	载体类型	贵金属含量	应用
铂炭催化剂	活性炭	1%、3%、5%	加氢、脱氧、氧化
铂钯炭催化剂	活性炭	2%Pt+8%Pd	
铂氧化铝催化剂	氧化铝粉 氧化铝球	1%、2%、3%、5% 0.1%、0.3%、0.5%、1.0%	
铂碳酸钙催化剂	碳酸钙	1%、5%、10%	
铂硫酸钡催化剂	硫酸钡	1%、5%	
铂氧化硅催化剂	氧化硅	1%、5%	
铂石墨催化剂	石墨	5%、10%	

(2) 铂化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
氧化铂	$PtO_2 \cdot H_2O$	79.6%	棕黑色粉末
氯铂酸	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	39%~42%	桔红色晶体
氯铂酸铵	$(NH_4)_2PtCl_6$	43.9%	黄色粉末
氯铂酸钾	K_2PtCl_6	>39.8%	红色结晶
二亚硝基二氨铂	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	>59%	白色结晶
氯亚铂酸钾	K_2PtCl_4	>46%	黄色粉末
氯亚铂酸铵	$(NH_4)_2PtCl_4$	52.0%	浅棕色结晶
四氯化铂	$PtCl_4$	58%	红褐色粉末
二氯化铂	$PtCl_2$	73.3%	深绿褐色粉末
铂黑	Pt-C	99.9%	黑色粉末
顺铂	*cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	65%	黄色微晶粉末
二腈苯基二氯化铂	$PtCl_2(PhCN)_2$	41.3%	黄色微晶
三苯基膦氯化铂	$PtCl_2(P(C_6H_5)_3)_2$	24.7%	红色结晶

表 12.14-9　铑催化剂产品及铑化合物

(1) 铑催化剂

产品名称	载体类型	贵金属含量	应用
铑炭催化剂	活性炭	1%、3%、5%	加氢、脱氧、氧化
铑氧化铝催化剂	氧化铝粉 氧化铝球	1%、3%、5% 0.5%	

(2) 铑化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
氯化铑 三氯化铑	$RhCl_3 \cdot nH_2O$	≥39.5%	黑红色结晶粉末
氯铑酸	H_3RhCl_6	5.8%	黑红色液体
氧化铑	$Rh_2O_3 \cdot nH_2O$	≥59.5%	灰黑色到黄色粉末
碘化铑	RhI_3	21.3%	黑色粉末

续表 12.14-9

(2) 铑化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
硫酸铑	$Rh_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	27.0%~40.4%	紫红色液体
硫酸铑镀液	$Rh_2(SO_4)_3$	2~80 g/L	棕红色液体
醋酸铑	$Rh_2(CH_3CO_2)_4$	46.6%	墨绿色粉末
硝酸铑	$Rh(NO_3)_3$	31.1%	黄色结晶
硝酸铑溶液	$Rh(NO_3)_3$	10%	棕黄色溶液
氯铑酸铵	$(NH_4)_3RhCl_6$	27.5%	紫红色晶体
三苯基膦氯化铑	$RhCl(P(C_6H_5)_3)_3$	11.1%	红紫色结晶粉末
三苯基膦溴化铑	$RhBr(P(C_6H_5)_3)_3$	10.6%	橘红色晶体
三苯基膦羰基氯化铑	$RhCl(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$	14.0%	黄色晶体
聚合二羰基氯化铑	$[RhCl(CO)_2]_2$	52.9%	深红色结晶
铑黑	Rh-C	99.9%	黑色粉末

表 12.14-10　钌催化剂产品及钌化合物

(1) 钌催化剂

产品名称	载体类型	贵金属含量	应用
钌炭催化剂	活性炭	5%	加氢、脱氧、氧化
钌氧化铝催化剂	氧化铝粉 氧化铝球	5% 0.5%	
钌氧化硅催化剂	氧化硅	5%	

(2) 钌化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
氯化钌 三氯化钌	$RuCl_3 \cdot nH_2O$	≥38%	黑色块状
三苯基膦氯化钌	$RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_3$	10.5%	黑色结晶粉末
羰基氯化钌	$Ru_2Cl_4(CO)_6$	39.5%	浅黄色结晶粉末
三苯基膦氢化羰基钌	$Ru(CO)H_2(P(C_5H_6)_3)_3$	10.6%	白色粉末
氧化钌	$RuO_2 \cdot nH_2O$	≥65%	黑色粉末
氯钌酸钾	K_3RuCl_6	23.4%	黑色结晶
氯钌酸钠	Na_3RuCl_6	26.4%	黑色结晶
氯钌酸铵	$(NH_4)_3RuCl_6$	27.4%	黑色结晶

表 12.14-11　铱催化剂产品及铱化合物

(1) 铱催化剂

产品名称	载体类型	贵金属含量	应用
铱氧化铝催化剂	氧化铝		加氢、脱氧、氧化
铱碳酸钙催化剂	碳酸钙		

(2) 铱化合物

产品名称	结构式	金属含量	外观
氯铱酸	$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$	≥35%	棕色液体
三氯化铱	$IrCl_3 \cdot 3H_2O$	≥53%	绿色结晶或褐色粉末
氯铱酸铵	$(NH_4)_2IrCl_2$	43.0%	黑红色结晶
氧化铱	IrO_2	≥85%	黑色粉末

表 12.14-12 金化合物

金化合物			
产品名称	结构式	金属含量	外观
氯化金	$AuCl_3$	64.5%	橘红色结晶
氯金酸	$HAuCl_4\cdot 2H_2O$	47.8%	金黄色或黄红色结晶
氯金酸钠	$NaAuCl_4\cdot 2H_2O$	48%	黄色结晶
氧化金	$Au_2O_3\cdot 3H_2O$	77.0%	棕色粉末
氰化金钾	$K[Au(CN)_2]$	≥68.3	白色结晶

表 12.14-13 银化合物

银化合物			
产品名称	结构式	金属含量	外观
硝酸银	$AgNO_3$	63.5%	白色粉末
氰化银	AgCN	≥80.3%	白色结晶
氰化银钾	$K[Ag(CN)_2]$	≥54.2%	白色结晶

表 12.14-14 贵金属化工产品的物化参数及规格

产品名称	物化参数	规格
铂炭催化剂－贵金属加氢催化剂	Pt含量：3%～5%（质量分数）；杂质总量：<0.3%；主反应收率：90%～99%；BET比表面积：≥930 m^2/g；平均粒径：28～34 μm；金属表面积：48～65 m^2/g；颗粒强度：≥85%；套用次数：>30次	塑袋包装：1 kg/袋；铁桶包装：10 kg/桶
铂钯炭催化剂（2%～8%）－羟胺生产催化剂	Pd含量：7.95%～8.05%；Pt含量：1.98%～2.02%；含水率：45%～55%；金属杂质：≤0.3%；BET比表面积≥950 m^2/g；孔容：≥1.8 mL/g；平均粒径：28～34 μm；颗粒强度：90%～95%；活性：28～32 g/（g·h）；选择性：90%～95%	纸箱包装：2 kg/袋；铁桶包装：10 kg/桶、50 kg/桶；可根据用户要求包装
铂氧化铝催化剂（0.3%～0.5%）－重整裂化催化剂	颗粒直径/mm：Φ2～2.8；Φ2.8～4.0 磨耗率/%：≤0.25；0.45 松装堆积密度/$g\cdot mL^{-1}$：≥0.65；0.68 静态水吸附/%：≥20.0；20.0 静态正己烷吸附/%：≥12.0；12.0 比表面积/$m^2\cdot g^{-1}$：≥100；100 抗压强度点接触压碎力/N·颗$^{-1}$：≥30；55 抗压碎力变异系数：≤0.3；0.3 粒度/%：≥96；96 包装品含水量/%：≤1.5；1.5 含铂量/%：(0.3～0.5)±0.02	铁桶包装：50 kg/桶；可根据用户要求包装
铂碳酸钙催化剂	载体类型：硫酸钡；负载铂含量：1%、5%	
铂氧化硅催化剂	载体类型：氧化硅；负载铂含量：1%、5%	
铂石墨催化剂	载体类型：石墨；负载铂含量：1%、5%	
氧化铂	分子式：$PtO_2\cdot xH_2O$；相对分子质量：227.09；外观：棕色结晶；含铂量：79.60%；稳定性：空气中稳定；储存：干燥储存	塑料瓶装：2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶
水合氯铂酸	分子式：$H_2PtCl_6\cdot nH_2O$；相对分子质量：409.81；含铂量：39.0%～42.0%；外观：橘红色粉末；稳定性：空气中敏感，避光低温保存；溶解：溶于酒精、丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶
氯铂酸铵	分子式：$(NH_4)_2PtCl_6$；相对分子质量：443.78；铂含量：43.9%；外观：蛋黄色粉末	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
氯铂酸钾	分子式：K_2PtCl_6；相对分子质量：485.98；C.A.S.No.：16921－30－5；铂含量：>39.8%；外观：红色结晶	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
二亚硝基二氨铂	分子式：$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$；相对分子质量：321.23；铂含量：>59%；外观：白色结晶	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
氯亚铂酸钾	分子式：K_2PtCl_4；相对分子质量：415.08；C.A.S.No.：10025－99－7；铂含量：>46%；外观：黄色粉末	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
氯亚铂酸铵	分子式：$(NH_4)2PtCl_4$；相对分子质量：415.08；C.A.S.No.：13820－41－2；铂含量：52.0%；外观：浅黄色结晶	5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶

续表 12.14-14

产品名称	物化参数	规格
四氯化铂	分子式：$PtCl_4$；相对分子质量：336.90；C.A.S.No.：13455－12－4；铂含量：58%；外观：红褐色粉末	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
二氯化铂	分子式：$PtCl_2$；相对分子质量：266.00；C.A.S.No.：10025－65－7；铂含量：73.3%；外观：深绿褐色粉末	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
铂黑	分子式：Pt；相对分子质量：195.08；C.A.S.No.7440－06－4；铂含量：99.9%；外观：黑色粉末；用途：电镀试剂	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
二腈苯氯化铂	分子式：$PtCl_2(PhCN)_2$；相对分子质量：472.24；含铂量：41.3%；外观：黄色微晶；稳定性：空气中稳定；溶解：溶于酒精、丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶
顺铂	分子式：*cis*－$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$；相对分子质量：300.1；C.A.S.No.15663－27－1；铂含量：65%；外观：黄色微晶粉末	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
三苯基膦氯化铂	分子式：*cis*－$PtCl_2(PPh_3)_2$；相对分子质量：790.58；C.A.S.NO.15672－07－6；铂含量：24.7%；外观：白色结晶	2 g/瓶、5 g/瓶、20 g/瓶、500 g/瓶
铑炭催化剂（5%）	铑含量（质量分数）4.98%～5.02%；杂质含量≤300×10^{-6}；反应产率90%～99%；比表面积≥1 000 m^2/g；平均颗粒直径 28～34 μm；金属表面积 48～65 m^2/g；磨耗率（质量分数）≤5%；含水率 50%	
铑氧化铝催化剂	载体类型：氧化铝粉末	
水合三氯化铑	分子式：$RhCl_3\cdot nH_2O$；相对分子质量：209.27；含铑量：≥39.5%；外观：黑红结晶；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于酒精、水和丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
氯铑酸	分子式：$H_3RhCl_6\cdot nH_2O$；相对分子质量：318.63；铑含量：5.8%；外观：黑红色液体；稳定性：空气中稳定	10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶、1 000 g/瓶
氧化铑	分子式：$Rh_2O_3\cdot nH_2O$；相对分子质量：253.81；铑含量：≥59.5%；外观：灰黑色到黄色粉末；稳定性：空气中稳定	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
碘化铑	分子式：RhI_3；相对分子质量：483.62；含铑量：21.3%；外观：黑色粉末；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于酒精、水和丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
硫酸铑	分子式：$Rh_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$；相对分子质量：493.98；铑含量：27.0%～40.4%；外观：紫红色液体；稳定性：空气中稳定；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
硫酸铑镀液	分子式：$Rh_2(SO_4)_3$；相对分子质量：493.98；铑含量：2～80 g/L；外观：棕红色液体；稳定性：空气中稳定；储存：干燥密封储存；用途：用于装饰镀铑（首饰、钟表等）	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
二聚醋酸铑	分子式：$Rh_2(O_2CCH_3)_4$；相对分子质量：442.00；含铑量：43%；外观：墨绿粉末；稳定性：空气中稳定；溶解：溶于甲醇、微溶于丙酮；储存：空气中保存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
硝酸铑	分子式：$Rh(NO_3)_3\cdot2H_2O$；相对分子质量：325.95；C.A.S.No.13465－43－5；铑含量：31.3%；外观：黄色结晶；稳定性：空气中极易潮解；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
硝酸铑溶液	分子式：$Rh(NO_3)_3$；相对分子质量：325.95；C.A.S.No.10139－58－9；铑含量：10%；外观：棕黄色液体；稳定性：空气中稳定；储存：密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氯铑酸铵	分子式：$(NH_4)_3RhCl_6$；相对分子质量：369.74；C.A.S.No.15336－18－2；铑含量：27.5%；外观：紫红色晶体；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
三苯基膦氯化铑	分子式：$RhCl(P(C_6H_5)_3)_3$；相对分子质量：925.23；含铑量：11.1%；外观：红紫色晶体；稳定性：空气中缓慢分解；溶解：溶于氯仿、丙酮和酒精；储存：惰性气体中储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶

续表 12.14-14

产品名称	物化参数	规格
三苯基膦溴化铑	分子式：$RhBr[P(C_6H_5)_3]_3$；相对分子质量：969.68；含铑量：10.6%；外观：橘红色晶体；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于氯仿、丙酮和酒精；储存：惰性气体中储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
三苯基膦羰基氯化铑	分子式：$RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$；相对分子质量：690.95；含铑量：14.0%；外观：黄色晶体；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于氯仿、丙酮和酒精；储存：惰性气体中储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
聚合二羰基氯化铑	分子式：$[RhCl(CO)_2]_2$；相对分子质量：338.76；含铑量：52.9%；外观：深红结晶；稳定性：空气易分解；溶解：溶于氯仿、酒精、己烷；储存：惰性气氛中储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
铑黑	分子式：Rh；相对分子质量：102.91；铑含量：99.9%；外观：黑色粉末；稳定性：空气中稳定；储存：密封储存；用途：电镀	5 g/瓶、10 g/瓶、50g/瓶、500 g/瓶
钌炭催化剂(5%)	温度：120℃；压力：3 MPa；每吨山梨醇消耗催化剂：0.1 kg；特点：活性高、选择性高	纸箱包装：2 kg/袋；铁桶包装：10、50 kg/桶可根据用户要求包装
钌氧化铝催化剂(0.5%)－钌系甲烷化催化剂	颗粒直径/mm　ϕ0.85～1.15　ϕ2.0～3.0　ϕ4.0～6.0 堆密度/$kg\cdot m^{-3}$　710　700　670 压强度/N　≥15　≥75　≥120 磨损率/%　≤0.5　≤0.3　≤0.3	铁桶包装：50 kg/桶；可根据用户要求包装
钌氧化硅催化剂(5%)－苯部分加氢催化剂	粒度/目　300～850　125～425 磨耗率/%　≤14　10 松装堆积密度/$g\cdot mL^{-1}$　≥0.4　0.40 比表面积/$m^2\cdot g^{-1}$　≥300～450　300～450 孔容/$mL\cdot g^{-1}$　0.8～1.1　0.8～1.1 粒度/%　≥96　96 加热减量/%　≤5　5 含钌量/%　5±0.02	铁桶包装：20 kg/桶；可根据用户要求包装
三氯化钌	分子式：$RuCl_3\cdot 3H_2O$；相对分子质量：207.43；C.A.S.No.10049－08－8；钌含量：≥38.0%；外观：黑色结晶；稳定性：空气中易潮解；溶解：溶于水、酒精、丙酮和乙酸乙酯中；储存：干燥密封储存	50 g/瓶、100 g/瓶、500 g/瓶
三苯基膦氯化钌	分子式：$RuCl_2[P(C_5H_6)_3]_3$；相对分子质量：958.85；含钌量：10.5%；外观：黑色结晶；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于酒精、水和丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
羰基氯化钌	分子式：$Ru_2Cl_4(CO)_6$；相对分子质量：512.07；含钌量：39.5%；外观：黄色结晶；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于酒精、水和丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
三苯基膦氢化羰基钌	分子式：$Ru(CO)H_2[P(C_5H_6)_3]_3$；相对分子质量：917.97；含钌量：15.34%；外观：白色粉末；稳定性：空气中易分解；溶解：溶于酒精、水和丙酮；储存：干燥储存	塑料包装：2 g/包、5 g/包、20 g/瓶
三氯化钌	分子式：$RuCl_3\cdot 3H_2O$；相对分子质量：207.43；C.A.S.No.10049－08－8；钌含量：≥38.0%；外观：黑色结晶；稳定性：空气中易潮解；溶解：溶于水、酒精、丙酮和乙酸乙酯中；储存：干燥密封储存	50 g/瓶、100 g/瓶、500 g/瓶
氯钌酸钾	分子式：$K_3RuCl_5\cdot nH_2O$；相对分子质量：356.53；钌含量：>23.0%；外观：棕色结晶粉末；稳定性：空气中潮解；储存：常温干燥储存	5 g/瓶、20 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氯钌酸钠	分子式：Na_3RuCl_5；相对分子质量：347.25；钌含量：25.0%；外观：棕红色结晶粉末；稳定性：空气中潮解；储存：常温干燥储存	5 g/瓶、20 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氯钌酸钠	分子式：$(NH_3)_2RuCl_6$；相对分子质量：349.87；钌含量：28.8%；外观：棕色结晶粉末；稳定性：空气红中潮解；储存：常温干燥储存	5 g/瓶、20 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶

续表 12.14-14

产品名称	物化参数	规格
氯铱酸	分子式：$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$；分子量：515.05；铱含量：≥35.0%；外观：棕红褐色液体；用途：用于制造涂层阳极，是重要的化工催化剂及铱试剂原料；储存：干燥密封储存	100 g/瓶、500 g/瓶、1 000 g/瓶
三氯化铱	分子式：$IrCl_3 \cdot 3H_2O$；相对分子质量：352.6；铱含量：≥53.0%；外观：绿色结晶或褐色粉末；用途：重要的化工催化剂及制备其他铱试剂的原料；储存：干燥密封储存	100 g/瓶、500 g/瓶、1 000 g/瓶
氯铱酸铵	分子式：$(NH_4)_2IrCl_2$；相对分子质量：441.00；铱含量：43.0%；外观：黑红色结晶；储存：干燥密封储存	100 g/瓶、500 g/瓶、1 000 g/瓶
氧化铱	分子式：IrO_2；相对分子质量：224.22；C.A.S.No.12030－49－8；铱含量：≥85.0%；外观：黑色粉末；储存：干燥密封储存	100 g/瓶、500 g/瓶、1 000 g/瓶
氯化金	分子式：$AuCl_3$；C.A.S.No.13453－07－1；金含量：64.5%；外观：橘红色结晶；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氯金酸	分子式：$HAuCl_4 \cdot 2H_2O$；相对分子质量：411.85；C.A.S.No.16903－35－8；金含量：47.8%；外观：金黄色或黄红色结晶；储存：低温下避光密封干燥储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氯金酸钠	分子式：$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$；相对分子质量：397.80；C.A.S.No.15189－51－2；金含量：49.51%%；外观：黄色结晶；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氰化金钾	分子式：$K[Au(CN)_2]$；相对分子质量：288.11；金含量：≥68.3%；外观：白色结晶；储存：干燥密封储存	100 g/瓶
氧化金	分子式：$Au_2O_3 \cdot 3H_2O$；相对分子质量：495.98；金含量：77.0%；外观：棕色粉末；储存：干燥密封储存	5 g/瓶、10 g/瓶、50 g/瓶、500 g/瓶
氰化金钾	分子式：$K[Au(CN)_2]$；相对分子质量：288.11；金含量：≥68.3%；外观：白色结晶；储存：干燥密封储存	100 g/瓶
硝酸银	分子式：$AgNO_3$；相对分子质量：169.87；银含量：63.5%；外观：白色粉末；稳定性：空气中稳定；储存：干燥密封储存	500 g/瓶
氰化银	分子式：AgCN；相对分子质量：133.89；银含量：≥80.3%；外观：白色结晶；储存：干燥密封储存	500 g/瓶
氰化银钾	分子式：$K[Ag(CN)_2]$；相对分子质量：199.01；银含量：≥80.3%；外观：白色结晶；储存：干燥密封储存	500 g/瓶

表 12.14-15　Johnson Matthey 公司贵金属化工产品编号、英文名称与分子式

(1) 钯化合物产品

产品编号	英文名称	分子式
88508	*bis* [*tris* (3－(perfluorooctyl) phenyl) phosphine] palladium (II) dichloride	$C_{84}H_{24}Cl_2F_{102}P_2Pd$
93521	*bis* [*tris* (3－(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10－heptadecafluorodecyl) phenyl) phosphine] palladium (Ⅱ) dichloride	$C_{96}H_{48}Cl_2F_{102}P_2Pd$
03168	Palladium (Ⅱ) iodide	I_2Pd
14888	Palladium (Ⅱ) sodium chloride	Cl_4Na_2Pd
14893	Palladium (Ⅱ) cyanide	C_2N_2Pd
76079	Trifluoroacetic acid palladium (Ⅱ) salt	$C_4F_6O_4Pd$
14885	Potassium palladium (Ⅱ) chloride	Cl_4K_2Pd
87645	Palladium－tetrakis (triphenylphosphine)	$C_{72}H_{60}P_4Pd$
341789	(+)－Di－μ－chlorobis [2－[1－(dimethylamino) ethyl] phenyl－C, N] dipalladium	$C_{20}H_{32}Cl_2N_2Pd_2$

续表 12.14-15

(1) 钯化合物产品		
产品编号	英文名称	分子式
10474	Palladium (Ⅳ) - ammonium chloride	$Cl_6H_8N_2Pd$
p0250	Palladium (Ⅱ) chloride	Cl_2Pd
222380	Allylpalladium chloride dimer	$C_6H_{10}Cl_2Pd_2$
323535	Ammonium hexachloropalladate (Ⅳ)	$Cl_6H_8N_2Pd$
203947	Ammonium tetrachloropalladate (Ⅱ)	$Cl_4H_8N_2Pd$
277665	trans - Benzyl (chloro) bis (triphenylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{43}H_{39}ClP_2Pd$
362174	(Bicyclo [2.2.1] hepta - 2, 5 - diene) dichloropalladium (Ⅱ)	$C_7H_4Cl_2Pd$
365947	(2, 2' - Bipyridine) dichloropalladium (Ⅱ)	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2Pd$
223689	Palladium (Ⅱ) chloride bis (benzonitrile) complex	$Cl_2Pd \cdot 2C_7H_5N$
D2039	([2*S*, 3*S*] - Bis [Diphenylphosphino] butane) (eta^3 - allyl) palladium (Ⅱ) perchlorate	$C_{31}H_{33}ClO_4P_2Pd$
14806	(*R*) - (+) - 2, 2' - Bis [(diphenylphosphino) - 1, 1' - binaphthalene] palladium (Ⅱ) chloride	$C_{44}H_{32}Cl_2P_2Pd$
92877	1, 4 - *bis* (diphenylphosphino) butane - palladium (Ⅱ) chloride	$C_{28}H_{28}Cl_2P_2Pd$
345237	[1, 2 - *bis* (diphenylphosphino) ethane] dichloropalladium (Ⅱ)	$C_{26}H_{26}Cl_2P_2Pd$
379670	[1, 1' - *bis* (diphenylphosphino) ferrocene] dichloropalladium (Ⅱ)	$C_{35}H_{22}Cl_4FeP_2Pd$
225452	*bis* (triphenylphosphine) palladium (Ⅱ) diacetate	$C_{40}H_{36}O_4P_2Pd$
208671	*bis* (triphenylphosphine) palladium (Ⅱ) dichloride	$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$
S867195	tetraphenylcyclobutadiene) - mu - chloropalladium (Ⅱ)	$C_{56}H_{40}Cl_4Pd_2$
464724	Diamminedibromopalladium (Ⅱ)	$H_6Br_2N_2Pd$
203955	*trans* - Diamminedichloropalladium (Ⅱ)	$H_6Cl_2N_2Pd$
398381	Diamminediiodopalladium (Ⅱ)	$H_4I_2N_2Pd$
575844	*trans* - Diamminedinitropalladium (Ⅱ)	$H_6N_4O_4Pd$
360163	*trans* - Dibromobis (triphenylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{36}H_{32}Br_2P_2Pd$
364282	Di - μ - chlorobis [2 - [(dimethylamino) methyl] phenyl - C, N] dipalladium	$C_{18}H_{28}Cl_2N_2Pd_2$
469149	*cis* - Dichlorobis (dimethylphenylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{16}H_{22}Cl_2P_2Pd$
431885	Dichlorobis (methyldiphenylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{26}H_{28}Cl_2P_2Pd$
337684	Dichlorobis [methylenebis (diphenylphosphine)] dipalladium - dichloromethane adduct	$C_{51}H_{50}Cl_4P_4$
403237	Dichlorobis (tricyclohexylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{36}H_{68}Cl_2P_2Pd$
414050	Dichlorobis (triethylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{12}H_{32}Cl_2P_2Pd$
453048	Dichlorobis (*tri* - o - tolylphosphine) palladium (Ⅱ)	$C_{42}H_{42}Cl_2P_2Pd$
275891	Dichloro (1, 5 - cyclooctadiene) palladium (Ⅱ)	$C_8H_8Cl_2Pd$
398799	Dichloro (1, 10 - phenanthroline) palladium (Ⅱ)	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2Pd$
345229	Dichloro (*N*, *N*, *N*', *N*' - tetramethylethylenediamine) palladium (Ⅱ)	$C_6H_{18}Cl_2N_2Pd$
400076	(Ethylenediamine) palladium (Ⅱ) chloride	$C_2H_8Cl_2N_2Pd$
205869	Palladium (Ⅱ) acetate	$C_4H_6O_4Pd$
209015	Palladium (Ⅱ) acetylacetonate	$C_{10}H_{14}O_4Pd$
205877	Palladium (Ⅱ) bromide	Br_2Pd
205885	Palladium (Ⅱ) chloride	Cl_2Pd
225657	Palladium (Ⅱ) chloride - diacetonitrile complex	$C_4H_6Cl_2N_2Pd$
398292	Palladium (Ⅱ) cyanide	C_2N_2Pd
401471	Palladium (Ⅱ) hexafluoroacetylacetonate	$C_{10}H_2F_{12}O_4Pd$
464678	Palladium (Ⅱ) iodide	I_2Pd

续表 12.14-15

产品编号	英文名称	分子式
(1) 钯化合物产品		
380040	Palladium (Ⅱ) nitrate solution	N_2O_6Pd
587494	Palladium oxalate	C_2O_4Pd
76080	Palladium (Ⅱ) oxide hydrate	$OPd\ xH_2O$
481165	Palladium (Ⅱ) propionate	$C_6H_{10}O_4Pd$
339768	Palladium (Ⅱ) tetrafluoroborate – tetraacetonitrile complex	$C_8H_{12}B_2F_8N_4Pd$
299685	Palladium (Ⅱ) trifluoroacetate	$C_4F_6O_4Pd$
463698	Potassium hexachloropalladate (Ⅳ)	Cl_6K_2Pd
442089	Potassium tetrabromopalladate (Ⅱ)	Br_4K_2Pd
379816	Potassium tetrachloropalladate (Ⅱ)	Cl_4K_2Pd
464716	Potassium tetranitropalladate (Ⅱ)	$H_2K_2N_4O_8Pd$
S110426	RCL S11, 042 – 6	$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$
S260926	RCL S26, 092 – 4	$C_{28}H_{24}B_2F_8N_4Pd$
S260959	RCL S26, 095 – 9	$C_{36}H_{30}N_6P_2Pd$
587508	Sodium tetrabromopalladate (Ⅱ)	Br_4Na_2Pd
205818	Sodium tetrachloropalladate (Ⅱ)	Cl_4Na_2Pd
436830	Tetraamminepalladium (Ⅱ) acetate	$C_4H_{22}N_4O_6Pd$
481157	Tetraamminepalladium (Ⅱ) bromide	$H_{12}Br_2N_4Pd$
377384	Tetraamminepalladium (Ⅱ) nitrate solution	$H_{16}N_6O_6Pd$
464759	Tetraamminepalladium (Ⅱ) tetrachloropalladate (Ⅱ)	$H_8Cl_4N_4Pd_2$
375543	[1, 2, 3, 4 – Tetrakis (methoxycarbonyl) – 1, 3 – butadiene – 1, 4 – diyl] palladium	$C_{12}H_{12}O_8Pd$
434345	Tetrakis (methyldiphenylphosphine) palladium (0)	$C_{52}H_{56}P_4Pd$
216666	Tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0)	$C_{72}H_{60}P_4Pd$
76724	meso – Tetraphenyl – tetrabenzoporphine Palladium Complex	$C_{60}H_{36}N_4Pd$
328774	Tris (dibenzylideneacetone) dipalladium (0)	$C_{51}H_{42}O_3Pd_2$
366315	Tris (dibenzylideneacetone) dipalladium – Chloroform complex	$C_{52}H_{43}Cl_3O_3Pd_2$
(2) 铂化合物产品		
12528	Potassium platinum (Ⅱ) cyanide hydrate	$C_4K_2N_4Pt\ xH_2O$
13529	Sodium platinum (Ⅱ) chloride	$Cl_4Na_2Pt \cdot 4H_2O$
10475	Ammonium hexachloroplatinate (Ⅳ)	$Cl_6H_8N_2Pt$
206083	Chloroplatinic acid hexahydrate	$H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$
398314	(1, 5 – Cyclooctadiene) diiodoplatinum (Ⅱ)	$C_8H_8I_2Pt$
33422	*cis* – Diammineplatinum (Ⅱ) dichloride	$Cl_2H_6N_2Pt$
244937	Dichloro (1, 5 – cyclooctadiene) platinum (Ⅱ)	$C_8H_8Cl_2Pt$
80964	Platinum atomic spectroscopy standard solution Fluka	Cl_6H_2Pt
81090	Platinum (Ⅳ) oxide hydrate	$O_2Pt\ xH_2O$
12513	Potassium hexachloroplatinate (Ⅳ)	Cl_6K_2Pt
12536	Sodium hexachloroplatinate (Ⅳ) hexahydrate	$Cl_6Na_2Pt \cdot 6H_2O$
87647	Tetrakis (triphenylphosphine) platinum	$C_{72}H_{60}P_4Pt$
P8018	Potassium hexachloroplatinate (Ⅳ)	Cl_6K_2Pt
425249	*cis* – Diammine (1, 1 – cyclobutanedicarboxylato) platinum	$C_6H_{12}N_2O_4Pt$
15259	*cis* – *bis* (triphenylphosphine) platinum (Ⅱ) dichloride	$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pt$

续表 12.14-15

(2) 铂化合物产品

产品编号	英文名称	分子式
204072	*cis* – Diammineplatinum (Ⅱ) dichloride	$Cl_2H_6N_2Pt$
P1679	Potassium tetrachloroplatinate (Ⅱ)	Cl_4K_2Pt
226912	*trans* – Platinum (Ⅱ) diammine dichloride	$H_6Cl_2N_2Pt$
398330	Ammonium hexabromoplatinate (Ⅳ)	$H_8Br_6N_2Pt$
204021	Ammonium hexachloroplatinate (Ⅳ)	$Cl_6H_8N_2Pt$
204064	Ammonium tetrachloroplatinate (Ⅱ)	$Cl_4H_8N_2Pt$
401609	(2, 2′ – Bipyridine) dichloroplatinum (Ⅱ)	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2Pt$
277290	*cis* – *bis* (acetonitrile) dichloroplatinum (Ⅱ)	$C_4H_8Cl_2N_2Pt$
275816	*cis* – *bis* (benzonitrile) dichloroplatinum (Ⅱ)	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2Pt$
244945	*cis* – *bis* (triphenylphosphine) platinum (Ⅱ) dichloride	$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pt$
26420	Chloro (2, 2′: 6′, 2′ – terpyridine) platinum (Ⅱ) chloride dihydrate	$C_{15}H_{11}Cl_2N_3Pt \cdot 2H_2O$
409049	(1, 5 – Cyclooctadiene) dimethylplatinum (Ⅱ)	$C_{10}H_{14}Pt$
C6762	Cytochalasin B Helminthosporium dematioideum	$C_{29}H_{37}NO_5$
339881	Diamminedinitritoplatinum (Ⅱ) solution	$H_4N_4O_4Pt$
479306	*cis* – Diammineplatinum (Ⅱ) dichloride	$Cl_2H_6N_2Pt$
334596	*cis* – Diamminetetrachloroplatinum (Ⅳ)	$H_6Cl_4N_2Pt$
342343	Dibromo (1, 5 – cyclooctadiene) platinum (Ⅱ)	$C_8H_8Br_2Pt$
288071	Dichlorobis (ethylenediamine) platinum (Ⅱ)	$C_4H_{12}Cl_2N_4Pt$
400033	*cis* – Dichlorobis (pyridine) platinum (Ⅱ)	$C_{10}H_{12}Cl_2N_2Pt$
575895	*trans* – Dichlorobispyridineplatinum (Ⅱ)	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2Pt$
331406	*cis* – Dichlorobis (triethylphosphine) platinum (Ⅱ)	$C_{12}H_{32}Cl_2P_2Pt$
288403	*trans* – Dichlorobis (triphenylphosphine) platinum (Ⅱ)	$C_{36}H_{32}Cl_2P_2Pt$
404322	Dichloro (1, 2 – diaminocyclohexane) platinum (Ⅱ)	$C_6H_{12}Cl_2N_2Pt$
244929	Dichloro (ethylenediamine) platinum (Ⅱ)	$C_2H_6Cl_2N_2Pt$
400165	Dichloro (1, 10 – phenanthroline) platinum (Ⅱ)	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2Pt$
288098	Dichloro (2, 2′: 6′, 2″ – terpyridine) platinum (Ⅱ) dihydrate	$C_{15}H_{11}Cl_2N_3Pt \cdot 2H_2O$
260916	Ethylenebis (triphenylphosphine) platinum (0)	$C_{38}H_{34}P_2Pt$
00669	Hexachloroplatinic (Ⅳ) acid solution	Cl_6H_2Pt
398357	Hydrogen hexabromoplatinate (Ⅳ)	H_2Br_6Pt
398322	Hydrogen hexachloroplatinate (Ⅳ) hydrate	$H_2Cl_6Pt\ xH_2O$
334472	Hydrogen hexahydroxyplatinate (Ⅳ)	H_8O_6Pt
587141	Lithium tetracyanoplatinate (Ⅱ) hydrate	$C_4Li_2N_4Pt\ xH_2O$
331422	Oxalatobis (triethylphosphine) platinum (Ⅱ)	$C_{14}H_{34}O_5P_2Pt$
09512	Oxaliplatin	$C_8H_{14}N_2O_4Pt$
282782	Platinum (Ⅱ) acetylacetonate	$C_{10}H_{14}$O4Pt
206121	Platinum (Ⅱ) bromide	Br_2Pt
206091	Platinum (Ⅱ) chloride	Cl_2Pt
206113	Platinum (Ⅳ) chloride	Cl_4Pt
442097	Platinum (Ⅱ) cyanide	C_2N_2Pt
P1525	*trans* – Platinum (Ⅱ) diammine dichloride	$H_6Cl_2N_2Pt$
449261	Platinum (Ⅱ) hexafluoroacetylacetonate	$C_{10}H_2F_{12}O_4Pt$

续表 12.14-15

产品编号	英文名称	分子式
(2) 铂化合物产品		
206059	Platinum（Ⅱ）iodide	I_2Pt
459925	Platinum（Ⅳ）oxide	O_2Pt
520616	Platinum（Ⅳ）oxide hydrate	$O_2Pt\ xH_2O$
462764	Potassium bis（oxalato）platinate（Ⅱ）	$C_4H_2K_2O_9Pt$
323454	Potassium hexabromoplatinate（Ⅳ）	$H_2Br_6K_2Pt$
206067	Potassium hexachloroplatinate（Ⅳ）	Cl_6K_2Pt
334510	Potassium hexacyanoplatinate（Ⅳ）	$C_6K_2N_6Pt$
398365	Potassium hexaiodoplatinate（Ⅳ）	I_6K_2Pt
323462	Potassium tetrabromoplatinate（Ⅱ）	$H_2Br_4K_2Pt$
206075	Potassium tetrachloroplatinate（Ⅱ）	Cl_4K_2Pt
281557	Potassium tetracyanoplatinate（Ⅱ）	$C_4H_2K_2N_4Pt$
281565	Potassium tetracyanoplatinate（Ⅱ）hydrate	$C_4K_2N_4Pt\ xH_2O$
249963	Potassium tetranitroplatinate（Ⅱ）	$H_2K_2N_4O_8Pt$
592595	Sodium hexabromoplatinate（Ⅳ）	Br_6Na_2Pt
288152	Sodium hexachloroplatinate（Ⅳ）hexahydrate	$Cl_6Na_2Pt\cdot 6H_2O$
464708	Sodium hexahydroxyplatinate（Ⅳ）	$H_8Na_2O_6Pt$
587516	Sodium tetracyanoplatinate（Ⅱ）hydrate	$C_4H_4Na_2Pt\ xH_2O$
592706	Tetraamineplatinum（Ⅱ）hydrogencarbonate	$C_2H_{14}N_4O_6Pt$
278726	Tetraammineplatinum（Ⅱ）nitrate	$H_{12}N_6O_6Pt$
464767	Tetraammineplatinum（Ⅱ）tetrachloroplatinate（Ⅱ）	$H_{12}Cl_4N_4Pt_2$
342149	Tetrabutylammonium hexachloroplatinate（Ⅳ）	$C_{32}H_{72}Cl_6N_2Pt$
244961	Tetrakis（triphenylphosphine）platinum	$C_{72}H_{60}P_4Pt$
(3) 铑化合物产品		
14350	Bicyclo［2.2.1］hepta－2，5－diene－rhodium（Ⅰ）chloride dimer	$C_{14}H_{16}Cl_2Rh_2$
14694	*bis*（1，5－cyclooctadien）rhodium（Ⅰ）tetrafluoroborate	$C_{16}H_{24}BF_4Rh$
209031	Di－μ－chloro－tetracarbonyldirhodium	$C_4Cl_2O_4Rh_2$
459534	Doyle dirhodium catalyst，Rh_2（4S－MEOX)$_4$	$C_{24}H_{30}N_6O_{16}Rh_2$
09790	Rhodium（Ⅲ）－ammonium chloride	$Cl_6H_{12}N_3Rh$
36059	Di－μ－chloro－tetracarbonyldirhodium	$C_4Cl_2O_4Rh_2$
83725	Tetrakis（acetato）dirhodium（Ⅱ），Dirhodium tetraacetate	$C_8H_{12}O_8Rh_2\cdot 2H_2O$
14894	Rhodium（Ⅲ）chloride	Cl_3Rh
14897	Rhodium（Ⅲ）nitrate hydrate	$N_3O_9Rh\ xH_2O$
14899	Rhodium（Ⅲ）oxide	O_3Rh_2
14887	Sodium hexachlororhodate（Ⅲ）dodecahydrate	$Cl_6Na_3Rh\cdot 12H_2O$
470449	Tetrakis［1－［［4－alkyl（$C_{11}-C_{13}$）phenyl］sulfonyl］－（2*S*）－pyrrolidinecarboxylate］dirhodium（Ⅱ）	$C_{88}H_{136}N_4O_{16}Rh_2S_4$
474622	Tetrakis［1－［（4－tert－butylphenyl）sulfonyl］－（2*R*）－pyrrolidinecarboxylate］dirhodium（Ⅱ）	$C_{60}H_{80}N_4O_{16}Rh_2S_4$
474614	Tetrakis［1－［（4－tert－butylphenyl）sulfonyl］－（2*S*）－pyrrolidinecarboxylate］dirhodium（Ⅱ）	$C_{60}H_{80}N_4O_{16}Rh_2S_4$
381012	Tetrarhodium dodecacarbonyl	$C_{12}O_{12}Rh_4$
D5424	（［*S*］－（－）－2，2'－*bis*［diphenylphosphino］－1，1'－binaphthyl)（1，5－cycloocta－diene) rhodium（Ⅰ）perchlorate：tetrahydrofuran complex（1:1）	$C_{52}H_{44}P_2Rh\cdot ClO_4\cdot C_4H_8O$

续表 12.14-15

(3) 铑化合物产品		
产品编号	英文名称	分子式
336181	(Acetylacetonato) (bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene) rhodium (Ⅰ)	$C_{12}H_{12}O_2Rh$
276715	Pentaamminechlororhodium (Ⅲ) chloride	$H_{15}Cl_3N_5Rh$
336203	*bis* (bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene) rhodium (Ⅰ) perchlorate	$C_{14}H_8ClO_4Rh$
335029	(Acetylacetonato) (1, 5-cyclooctadiene) rhodium (Ⅰ)	$C_{13}H_{16}O_2Rh$
204234	Ammonium hexachlororhodate (Ⅲ)	$Cl_6H_{12}N_3Rh$
R426431	(bicyclo (2.2.1) hepta-2, 5-diene) (*bis*- (*tri*-phenylphosphine)) rhodium (Ⅰ)	$C_{43}H_{34}F_6P_3Rh$
334952	(Bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene) [(2*S*, 3*S*) -bis (diphenylphosphino) butane] rhodium (Ⅰ) perchlorate	$C_{35}H_{32}ClO_4P_2Rh$
249939	Bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene-rhodium (Ⅰ) chloride dimer	$C_{14}H_{16}Cl_2Rh_2$
336211	(Bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene) [1, 1'-bis (diphenylphosphino) ferrocene] rhodium (Ⅰ) perchlorate	$C_{41}H_{24}ClFeO_4P_2Rh$
341126	(Bicyclo [2.2.1] hepta-2, 5-diene) [1, 4-*bis* (diphenylphosphino) butane] rhodium (Ⅰ) tetrafluoroborate	$C_{38}H_{38}BF_4OP_2Rh$
14692	*bis* (1, 5-cyclooctadiene) dirhodium (Ⅰ) dichloride	$C_{16}H_{24}Cl_2Rh_2$
362255	([R] - [+] -2, 2'-bis [diphenylphosphino] -1, 1'-binaphthyl) (1, 5-cycloocta-diene) rhodium (Ⅰ) perchlorate: tetrahydrofuran complex (1: 1)	$C_{52}H_{44}P_2Rh \cdot ClO_4 \cdot C_4H_8O$
362263	([S] - (-) -2, 2' -bis [diphenylphosphino] -1, 1'-binaphthyl) (1, 5-cycloocta-diene) rhodium (Ⅰ) perchlorate: tetrahydrofuran complex (1: 1)	$C_{52}H_{44}P_2Rh \cdot ClO_4 \cdot C_4H_8O$
341134	[1, 4-*bis* (diphenylphosphino) butane] (1, 5-cyclooctadiene) rhodium (Ⅰ) tetrafluoroborate	$C_{36}H_{36}BF_4P_2Rh$
204242	*bis* (triphenylphosphine) rhodium (Ⅰ) carbonyl chloride	$C_{37}H_{30}ClOP_2Rh$
259578	Bromotris (triphenylphosphine) rhodium (Ⅰ)	$C_{54}H_{48}BrP_3Rh$
334995	Carbonylchlorohydridotris (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{55}H_{46}ClOP_3Rh$
335002	Carbonyldihydridotris (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{55}H_{47}OP_3Rh$
302473	Chlorobis (cyclooctene) rhodium (Ⅰ)	$C_{32}H_{50}Cl_2Rh_2$
419079	Chlorobis (2-phenylpyridine) rhodium (Ⅲ)	$C_{44}H_{38}Cl_2N_4Rh_2$
227951	di-*μ*-chlorobis [(1, 2, 5, 6-□) -1, 5-cyclooctadiene] dirhodium	$C_{16}H_{24}Cl_2Rh_2$
259039	Chloro (1, 5-hexadiene) rhodium (Ⅰ)	$C_{12}H_{14}Cl_2Rh_2$
567264	Chlorotris [(3, 3', 3"-phosphinidynetris (benzenesulfonato)) rhodium (Ⅰ) nonasodium salt nonahydrate	$C_{54}H_{36}ClO_{27}P_3S_3Rh \cdot 9Na \cdot 9H_2O$
361755	(1, 5-Cyclooctadiene) bis (triphenylphosphine) rhodium (Ⅰ) hexafluorophosphate dichloromethane complex (1: 1)	$C_{45}H_{40}Cl_2F_6P_3Rh$
587265	Diammonium sodium hexanitrorhodate (Ⅲ)	$H_8N_8NaO_{12}Rh$
288101	Dicarbonyl-acetylacetonato-rhodium (Ⅰ)	$C_7H_7O_4Rh$
479802	Dichloro (dimethylglyoximato) (dimethylglyoxime) rhodium (Ⅲ)	$C_8H_{19}Cl_2N_4O_4Rh$
209023	*μ*-Dichlorotetraethylene dirhodium (Ⅰ)	$C_8H_{10}Cl_2Rh_2$
572772	*trans*-Dichlorotetrakis (pyridne) rhodium (Ⅲ) chloride	$C_{20}H_{20}ClN_4Rh$
247650	Hexarhodium hexadecacarbonyl	$C_{16}O_{16}Rh_6$
335088	Hydridotetrakis (triphenylphosphine) rhodium (Ⅰ)	$C_{72}H_{65}P_4Rh$
335096	Nitrosyltris (triphenylphosphine) rhodium (Ⅰ)	$C_{54}H_{49}NOP_3Rh$
338370	Pentamethylcyclopentadienylrhodium chloride	$C_{20}H_{32}Cl_4Rh_2$
398497	Potassium hexachlororhodate (Ⅲ)	Cl_6K_3Rh

续表 12.14-15

(3) 铑化合物产品

产品编号	英文名称	分子式
398519	Potassium hexanitrorhodate（Ⅲ）	$K_3N_6O_{12}Rh$
L159107	RCL L15，910－7	$C_{24}H_{40}N_4O_4Rh_2$
482285	Rhodium（Ⅱ）acetate dimer dihydrate	$C_8H_{12}O_8Rh_2 \cdot 2H_2O$
282774	Rhodium（Ⅲ）acetylacetonate	$C_{15}H_{21}O_6Rh$
310158	Rhodium（Ⅲ）bromide hydrate	$Br_3Rh\ xH_2O$
307866	Rhodium（Ⅲ）chloride	Cl_3Rh
206261	Rhodium（Ⅲ）chloride hydrate	$Cl_3Rh\ xH_2O$
424889	Rhodium（Ⅱ）heptafluorobutyrate	$C_{16}F_{28}O_8Rh_2$
481173	Rhodium（Ⅱ）hexanoate	$C_{24}H_{44}O_8Rh_2$
398535	Rhodium（Ⅲ）iodide hydrate	$I_3Rh\ xH_2O$
442100	Rhodium（Ⅱ）octanoate	$C_{32}H_{60}O_8Rh_2$
204226	Rhodium（Ⅲ）oxide	O_3Rh_2
516252	Rhodium（Ⅳ）oxide	O_2Rh
399191	Rhodium（Ⅱ）trifluoroacetate	$C_8F_{12}O_8Rh_2$
511099	Rhodium（Ⅱ）trimethylacetate	$C_{20}H_{36}O_8Rh_2$
206288	Sodium hexachlororhodate（Ⅲ）	Cl_6Na_3Rh
471143	Tetrakis［1－［［4－alkyl（$C_{11}-C_{13}$）phenyl］sulfonyl］－（2*R*）－pyrrolidinecarboxylate］dirhodium（Ⅱ）	Rh_2（R－DOSP)$_4$
384135	Trichloro［1，1，1－tris（diphenylphosphinomethyl）ethane］rhodium（Ⅲ）	$C_{41}H_{39}Cl_3P_3Rh$
337501	［Tris（dimethylphenylphosphine)］（2，5－norbornadiene）rhodium（Ⅰ）hexafluorophosphate	$C_{31}H_{37}F_6P_4Rh$
575968	Tris（ethylenediamine）rhodium（Ⅲ）chloride	$C_6H_{24}Cl_3Rh$
576247	Tris（ethylenediamine）rhodium（Ⅲ）nitrate	$C_6H_{24}N_3O_9Rh$
225665	Tris（triphenylphosphine）rhodium（Ⅰ）carbonyl hydride	$C_{55}H_{46}OP_3Rh$
199982	Tris（triphenylphosphine）rhodium（Ⅰ）chloride	$C_{54}H_{45}ClP_3Rh$

(4) 铱化合物

产品编号	英文名称	分子式
14691	*bis*（1，5－cyclooctadiene）diiridium（Ⅰ）dichloride	$C_{16}H_{24}Cl_2Ir_2$
10472	Ammonium hexachloroiridate（Ⅲ）monohydrate	$Cl_6H_{12}IrN_3 \cdot H_2O$
10473	Ammonium hexachloroiridate（Ⅳ）	$Cl_6H_8IrN_2$
R426423	*bis*（1，5－cyclooctadiene）bis（1H－pyrazolato）－diiridium	$C_{22}H_{22}Ir_2N_4$
275131	*bis*（1，5－cyclooctadiene）diiridium（Ⅰ）dichloride	$C_{16}H_{24}Cl_2Ir_2$
377155	Chlorobis（cyclooctene）iridium（Ⅰ）	$C_{32}H_{50}Cl_2Ir_2$
411620	Hydrogen hexachloroiridate（Ⅳ）	H_4Cl_6IrO
520721	Iridium（Ⅲ）chloride	Cl_3Ir
206245	Iridium（Ⅲ）chloride hydrate	$Cl_3Ir\ xH_2O$
357537	Pentamethylcyclopentadienyliridium（Ⅲ）chloride	$C_{20}H_{32}Cl_4Ir_2$
299391	Tetrairidium dodecacarbonyl	$C_{12}Ir_4O_{12}$

(5) 锇化合物

产品编号	英文名称	分子式
249742	Triosmium dodecacarbonyl	$C_{12}O_{12}Os_3$
14889	Osmium trichloride	Cl_3Os
14819	Ammonium hexachloroosmate（Ⅳ）	$Cl_6H_8N_2Os$
442054	*bis*（pentamethylcyclopentadienyl）osmium	$C_{20}H_{30}Os$

续表 12.14-15

(5) 锇化合物		
产品编号	英文名称	分子式
511455	Dodecacarbonyltetra－μ－hydridotetraosmium	$C_{12}H_4O_{12}Os_4$
209082	Hydrogen hexachloroosmate（Ⅳ）	H_2Cl_6Os
S837063	osmium tetrachloride	Cl_4Os
398594	Osmium trichloride	Cl_3Os
432865	Pentaammine（dinitrogen）osmium（Ⅱ）chloride	$H_{12}ClN_7Os$
459070	Potassium hexachloroosmate（Ⅳ）	$H_2Cl_6K_2Os$
480533	Potassium nitridotrioxoosmate（Ⅷ）	KNO_3Os
75615	Triosmium dodecacarbonyl	$C_{12}O_{12}Os_3$
(6) 钌化合物		
85793	Tris（4，7－diphenyl－1，10－phenanthroline）ruthenium（Ⅱ）bis（hexafluoro－phosphate）complex	$C_{72}H_{48}F_{12}N_6P_2Ru$
76886	Tris（4，7－diphenyl－1，10－phenanthrolin）ruthenium（Ⅱ）dichloride complex	$C_{72}H_{48}Cl_2N_6Ru$
10477	Ammonium hexachlororuthenate（Ⅳ）	$Cl_6H_8N_2Ru$
14883	Potassium perruthenate	KO_4Ru
90819	*bis*（2，2'－bipyridine）－（5－aminophenanthroline）ruthenium bis（hexafluorophosphate）	$C_{32}H_{25}F_{12}N_7P_2Ru$
96632	*bis*（2，2'－bipyridine）－4，4'－dicarboxybipyridine－ruthenium di（N－succinimidyl ester）bis（hexafluorophosphate）	$C_{40}H_{30}F_{12}N_8O_8P_2Ru$
04188	*bis*（2，2'－bipyridine）－4'－methyl－4－carboxybipyridine－ruthenium（Ⅱ）bis（hexafluorophosphate）	$C_{32}H_{26}F_{12}N_6O_2P_2Ru$
96631	*bis*（2，2'－bipyridine）－4'－methyl－4－carboxybipyridine－ruthenium N－succinimidyl ester－bis（hexafluorophosphate）	$C_{36}H_{29}F_{12}N_7O_4P_2Ru$
84040	Ruthenium（Ⅲ）chloride	Cl_3Ru
373567	Ruthenium（Ⅲ）nitrosyl nitrate solution	$HN_4O_{10}Ru$
84065	Ruthenium（Ⅳ）oxide hydrate	$O_2Ru \cdot xH_2O$
201731	Ruthenium Red	$Cl_6H_{42}N_{14}O_2Ru_3$
377651	（*R*）－（＋）－2，2'－*bis*（diphenylphosphino）－1，1'－binaphthalene］chloro（*p*－cymene）ruthenium chloride	$C_{54}H_{46}Cl_2P_2Ru$
09587	Benzylidene－bis（tricyclohexylphosphine）dichlororuthenium	$C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$
D5421	（［*R*］－［＋］－2，2'－*bis*［diphenylphosphino］－1，1'－binaphthyl）ruthenium dichloride dimer triethylamine adduct	$C_{88}H_{64}Cl_4P_4Ru_2 \cdot C_6H_{15}N$
14801	［（S）－（－）－2，2'－*bis*（diphenylphosphino）－1，1'－binaphthalene］chloro（*p*－cymene）ruthenium chloride	$C_{54}H_{46}Cl_2P_2Ru$
526258	Ruthenium Red	$Cl_6H_{42}N_{14}O_2Ru_3$
14800	［（*R*）－（＋）－2，2'－*bis*（diphenylphosphino）－1，1'－binaphthalene］chloro（*p*－cymene）ruthenium chloride	$C_{54}H_{46}Cl_2P_2Ru$
334464	Ammonium hexachlororuthenate（Ⅳ）	$Cl_6H_8N_2Ru$
341568	Benzeneruthenium（Ⅱ）chloride	$C_{12}H_2Cl_4Ru_2$
579726	Benzylidene－bis（tricyclohexylphosphine）dichlororuthenium	$C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$
363723	（Bicyclo［2.2.1］hepta－2，5－diene）dichlororuthenium（Ⅱ）polymer	$C_7H_4Cl_2Ru$
71603	*bis*（2，2'－bipyridine）－（5－isothiocyanato－phenanthroline）ruthenium bis（hexafluorophosphate）	$C_{33}H_{23}F_{12}N_7P_2RuS$
334928	*bis*［（R）－（－）－2，2'－*bis*（diphenylphosphino）－1，1'－binaphthyl］rhodium（Ⅰ）perchlorate	$C_{88}H_{64}ClO_4P_4Ru$
262455	*bis*（cyclopentadienyl）ruthenium	$C_{10}H_2Ru$

续表 12.14-15

(6) 钌化合物		
产品编号	英文名称	分子式
442062	*bis* (pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium	$C_{20}H_{30}Ru$
288136	*bis* (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ) dicarbonyl chloride	$C_{38}H_{30}Cl_2O_2P_2Ru$
333158	Chlorocyclopentadienylbis (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{41}H_{33}ClP_2Ru$
337331	Dichloro (1, 5 - cyclooctadien) ruthenium (Ⅱ)	$C_8H_{12}Cl_2Ru$
343706	Dichloro (p - cymene) ruthenium (Ⅱ)	$C_{20}H_{28}Cl_4Ru_2$
578681	Dichloro (3 - methyl - 2 - butenylidene) bis (tricyclohexylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{41}H_{74}Cl_2P_2Ru$
578703	Dichloro (3 - methyl - 2 - butenylidene) bis (tricyclopentylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{35}H_{62}Cl_2P_2Ru$
432245	Dichlorotetrakis (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{72}H_{64}Cl_2P_4Ru$
343714	Dichlorotris (1, 10 - phenanthroline) ruthenium (Ⅱ)	$C_{36}H_{24}Cl_2N_6Ru$
335037	Dihydridotetrakis (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ)	$C_{72}H_{66}P_4Ru$
303690	Hexaammineruthenium (Ⅱ) chlorid	$H_{17}Cl_2N_6Ru$
262005	Hexaammineruthenium (Ⅲ) chloride	$H_{18}Cl_3N_6Ru$
44297	3 - Methyl - 2 - butenylidene - bis (tricyclohexylphosphine) dichlororuthenium	$C_{41}H_{74}Cl_2P_2Ru$
361356	Pentamethylcyclopentadienylruthenium (Ⅲ) chloride polymer	$C_{10}H_{15}Cl_2Ru$
268801	Potassium hexachlororuthenate (Ⅲ)	$H_3Cl_6K_3Ru$
323357	Potassiumμ - oxobis [pentachlororuthenate (Ⅳ)]	$H_6Cl_{10}K_4O_2Ru_2$
334537	Potassium perruthenate	KO_4Ru
414905	Potassium ruthenate	K_2O_4Ru
282766	Ruthenium (Ⅲ) acetylacetonate	$C_{15}H_{21}O_6Ru$
449288	Ruthenium (Ⅲ) bromide	Br_3Ru
208523	Ruthenium (Ⅲ) chloride	Cl_3Ru
84035	Ruthenium (Ⅱ) chloride 1, 5 - cyclooctadiene complex	$C_8H_{12}Cl_2Ru$
449253	Ruthenium (Ⅲ) iodide	I_3Ru
238058	Ruthenium (Ⅳ) oxide	O_2Ru
R2751	Ruthenium Red	$Cl_6H_{42}N_{14}O_2Ru_3 \cdot 4H_2O$
363703	Tetraethylammonium bis (acetonitrile) tetrachlororuthenate (Ⅲ)	$C_{12}H_{26}Cl_4N_3Ru$
330744	Tetrapropylammonium perruthenate	$C_{12}H_{28}NO_4Ru$
288144	Tricarbonyldichlororuthenium (Ⅱ)	$C_6H_2Cl_4O_6Ru_2$
245011	Triruthenium dodecacarbonyl	$C_{12}O_{12}Ru_3$
93307	Tris (2, 2′ - bipyridine) dichlororuthenium (Ⅱ) hexahydrate	$C_{30}H_{24}Cl_2N_6Ru \cdot 6H_2O$
06776	Tris (4, 7 - diphenyl - 1, 10 - phenanthroline) ruthenium (Ⅱ) bis (perchlorate) complex	$C_{72}H_{48}Cl_2N_6O_8Ru$
223662	Tris (triphenylphosphine) ruthenium (Ⅱ) dichloride	$C_{54}H_{45}Cl_2P_3Ru$
(7) 金化合物		
379794	Sodium tetrachloroaurate (Ⅲ)	H_2AuCl_4NaO
298174	Sodium tetrachloroaurate (Ⅲ) dihydrate	$AuCl_4Na \cdot 2H_2O$
50800	Gold (Ⅲ) chloride hydrate	$HAuCl_4 \cdot xH_2O$
398438	Gold (Ⅰ) sulfide	Au_2S
398446	Gold (Ⅲ) sulfide	Au_2S_3

续表 12.14-15

(8) 银化合物

产品编号	英文名称	分子式
184535	Silver cyanide	$CAgN$
S7638	Silver sulfate	Ag_2O_4S
10214	Silver chromate	Ag_2CrO_4
R163805	RCL R16，380－5	$C_6Ag_2Cl_2O_4$
S67408	RCL S6，740－8	$C_{14}H_{10}Ag_2N_6O_6$
224669	(6，6，7，7，8，8，8－Heptafluoro－2，2－dimethyl－3，5－octanedionato) silver（Ⅰ）	$C_{10}H_{10}AgF_7O_2$
511633	Silver arsenate	Ag_3AsO_4
02688	Silver nitrate solution	$AgNO_3$
227897	Silver chromate	Ag_2CrO_4
10245	Silver orthophosphate	Ag_3O_4P
226831	Silver（Ⅰ）oxide	Ag_2O
337382	Silver phosphate	Ag_3O_4P
400637	Silver（Ⅰ）selenide	Ag_2Se
204412	Silver sulfate	Ag_2O_4S
10230	Silver sulfide	Ag_2S
481149	Silver（Ⅰ）sulfite	Ag_2O_3S
400645	Silver（Ⅰ）telluride	Ag_2Te
361372	Silver tetratungstate	Ag_2O_4W
85325	Silver trifluoromethanesulfonate	$CAgF_3O_3S$
R750433	Tetrakis（pyridine）silver（Ⅰ）dichromate	$C_{20}H_{20}Ag_2Cr_2N_4O_7$
S742767	Triethyl phosphine－silver iodide complex	$C_{24}H_{60}Ag_4I_4P_4$
230863	Trimethylphosphine－silver iodide complex	$C_{12}H_{40}Ag_4I_4P_4$

编写：张爱敏（昆明贵金属研究所）

第 15 章　贵金属涂镀层材料

1　贵金属涂镀层材料概况

材料的腐蚀是一个普遍现象，只要有腐蚀条件（腐蚀介质及温度条件等）存在就会有材料的腐蚀。材料的腐蚀主要分为普遍性腐蚀（电化学腐蚀）、局部腐蚀、应力腐蚀和高温氧化等。材料的防腐有多种方法，包括采用表面涂镀涂层、缓蚀剂、电化学保护、防蚀设计、进行介质处理以及研制耐蚀合金等。无论何种类型的腐蚀，只要能有效将材料与腐蚀介质分离就能够达到防护的目的。由于贵金属优异的抗氧化和抗腐蚀性能，人们常常将贵金属作为重要的涂镀防护材料加以利用。

常温下贵金属在空气中不被氧化（锇除外），高温下会发生氧化和挥发，但大多数贵金属仍具有较强的抗氧化和耐腐蚀能力（见表 12.15-1、图 12.4-7、图 12.5-7 和图 12.6-12）。其中抗氧化能力最强的是铑和铂，在大多数常见的腐蚀剂中，贵金属具有较强的抗腐蚀能力。铱的抗化学腐蚀能力最强，其次是钌和铑，它们不受很多普通酸和其他腐蚀性化学试剂的浸蚀；贵金属按其抗腐蚀能力由强到弱顺序排列为：铱、钌、铑、锇、金、铂、钯和银。

贵金属的形态对其化学活性具有很大的影响，海绵状和粉末状贵金属的化学活性比致密贵金属高得多。例如，铑粉可溶于热硫酸及王水，但致密金属铑甚至在加热的情况下不溶于各种酸和王水。贵金属（银除外）都耐硫及硫化物腐蚀。银是贵金属中耐蚀性最差的金属，在潮湿的空气中，银即被硫或硫化物腐蚀，生成硫化银。

贵金属表面涂镀层材料的制备方法有多种，包括物理气相沉积法（PVD）、化学气相沉积法（CVD）、电镀法、溶胶－凝胶法以及分子束外延等，但常采用的是电镀法、CVD 法及 PVD 法。

表 12.15-1　贵金属的耐腐蚀性能及其与气体的作用

贵金属元素	耐腐蚀性能	与气体的作用	在空气（氧气）中加热特性
Au	在热浓硫酸、稀或浓的硝酸、盐酸和氢氟酸中非常稳定，但能被王水严重腐蚀；在卤素环境中有一定的腐蚀；不被氢氧化钠溶液腐蚀；在熔融碳酸钠、熔融硝酸钠和熔融硫酸钠中非常稳定；不被硫及硫化氢腐蚀	金与有机气体、硫及硫化物蒸气不发生反应，常被用作轻负荷触点材料。金不吸氢，也不与氢反应	金在大气中极为稳定，加热直到熔化都不发生氧化。金的氧化物（Au_2O 和 Au_2O_3）是从含金溶液中制取的
Ag	被大部分的无机酸和王水腐蚀，但在有机酸中很稳定；在卤素中不稳定；在熔融氢氧化钠、氢氧化钠溶液和熔融碳酸钠中非常稳定，但在熔融硝酸钠和熔融硫酸钠中被严重腐蚀；在潮湿的空气中易被硫或硫化物腐蚀	银在固态或液态均能有选择地吸附及溶解氧气，熔点附近，银溶解氧量达最大值。在潮湿的空气中，银与硫蒸气及硫化物气体（如 H_2S、SO_2 等）发生反应，生成黑色硫化银，极大地降低银的导电性能。银不与有机物气体反应。氢在银中溶解度很小	常温常压下银在空气中不被氧化，但如果有臭氧存在时则易被空气所氧化。200℃以下，银与氧气作用生成氧化银（Ag_2O），温度超过 200℃ 氧化银分解，温度越高分解越快，至 400℃时分解明显。因此，高温下银的氧化物实际上是不可能存在的
Pt	在浓硫酸、磷酸、硝酸中很稳定，在盐酸和氢氟酸中比较稳定，但被王水严重腐蚀；在干的和湿的 Cl_2 和 Br_2 中有一定的腐蚀，但在 I_2 中却很稳定；在氢氧化钠、氢氧化钾等碱性溶液中极为稳定；不被熔融碳酸钠、熔融硝酸钠腐蚀，在熔融硫酸钠中有轻微的腐蚀；不被硫或硫化物腐蚀	铂不与硫及其化合物蒸气反应。与有机物蒸气反应，在表面生成有机物膜，影响铂的导电性能。铂能吸收含碳气体，使其晶界变宽，力学性能降低，因此，铂一般不在还原气氛中使用	贵金属中，铂与氧的亲和力最小。室温下，铂在空气中不被氧化，加热时生成氧化物。温度升高时，铂的氧化物分解并挥发。900℃以下，铂的氧化挥发较少，当温度为 1 400℃和 1 700℃时，铂的氧化失重分别达到 9.19×10^{-3} mg/（$cm^2\cdot h$）和 39×10^{-3} mg/（$cm^2\cdot h$）。铂的氧化物主要形态有：PtO 和 PtO_2
Pd	在室温浓硫酸中是稳定的，但随着温度升高腐蚀加快。室温下 0.1 mol/L 硝酸中稳定，浓度增加腐蚀增加，温度升高腐蚀也增加。在盐酸和氢氟酸中比较稳定，但被王水严重腐蚀。在 Cl_2 和 Br_2 中有较强的腐蚀，但在 I_2 中却较稳定；在氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化氨等碱性溶液中很稳定；在熔融碳酸钠和熔融硫酸钠中有轻微的腐蚀，在熔融硝酸钠中腐蚀；不被硫或硫化物腐蚀	钯具有很强的吸氢性能，1 体积的金属钯最多可吸收 2 800 体积的氢，在真空中加热至 300℃时，所吸收的氢又可以除去。在含硫气氛中，钯会变暗。钯会被有机物污染，在表面形成有机聚合物膜，当加入贱金属或银时，钯的抗有机污染能力增强	室温下钯在空气中不氧化，400℃开始氧化，超过 800℃氧化物分解并挥发。根据供氧情况的不同，钯可生成不同的氧化物，这些氧化物主要有：PdO、Pd_5O_6 和 Pd_2O_3

续表 12.15-1

贵金属元素	耐腐蚀性能	与气体的作用	在空气（氧气）中加热特性
Rh	铑是耐腐蚀性能比较强的贵金属。在大多数的酸和碱中具有很高的稳定性。对它有较强腐蚀作用的介质有：相对密度为1.7的HBr，硫酸钾溶液，熔融硫酸钠；有轻微腐蚀作用的介质有：热的过硫酸，熔融苛性钠，熔融苛性钾，熔融过氧化钠和熔融碳酸钠等	金属铑吸氢很少，铑不与硫及硫化物蒸气发生作用。铑黑可吸氢，但加热到400～450℃时吸氢量急剧下降，铑黑变成海绵铑	铑在空气中加热会生成氧化铑薄膜，氧化速率随温度的提高而加剧。若以细粉铑在600℃时的氧化速率为1，则700℃时为30，800℃时为70，1 000℃为80。铑的氧化物主要有：Rh_2O_3、RhO和Rh_2O。Rh_2O_3在1 113℃分解为RhO，RhO在1 121℃分解为Rh_2O，而Rh_2O的分解温度为1 127℃。在空气中和氧气中加热，当温度低于铑的氧化物分解温度时，质量没有损失；当温度高于氧化物分解温度时，铑的失重几乎以直线变化
Ir	铱是贵金属中抗腐蚀能力最强的金属，在绝大多数的腐蚀剂中具有极高的稳定性，只有极少数的几种介质对铱有一定的腐蚀作用，这些介质是：饱和Br_2、熔融苛性钠、熔融苛性钾、熔融过氧化钠和熔融碳酸钠等	金属铱吸氢很少，铱与硫及硫化物蒸气均不发生作用	铱在赤热的条件下与氧结合生成氧化物，铱在空气中加热到600℃氧化并生成Ir_2O_3，1 100℃时分解。铱的主要氧化物形态有2种，即Ir_2O_3和IrO_2
Os	在浓硫酸、过硫酸、盐酸（36%）和氢氟酸（40%）中很稳定，但被热盐酸（36%）和王水严重腐蚀；在氢氧化钠、氢氧化钾等碱性溶液中非常稳定；被熔融硝酸钠严重腐蚀，被熔融硫酸钠和熔融碳酸钠轻微腐蚀；不被硫或硫化物腐蚀	金属锇吸氢量很少且很慢，但锇黑能大量吸氢。400～450℃时锇黑大量放出所吸附的氢气并变成海绵锇	锇粉在空气中常温下会发生氧化，500℃时出现燃烧现象，并生成高蒸气压的稳定氧化物（OsO_4）。OsO_4对人体有强烈的刺激和毒性
Ru	钌的耐腐蚀性能仅次于铱，对钌有较严重腐蚀的介质有：NaClO溶液、熔融苛性钠、熔融苛性钾、熔融过氧化钠等	金属钌吸附氢和氧的速度较慢，且溶解度很小。但钌黑却能大量吸氢，加热到400～450℃时吸附的氢气激烈放出，钌黑变成海绵钌	钌粉在空气中常温下也会氧化，随着温度的升高，氧化加剧，1 000℃时钌的氧化速率是700℃时的400倍

2 贵金属镀层材料

2.1 基本情况

贵金属及其合金镀层具有优良的物理、化学及力学性能。贵金属电镀应用最多的是金和银，其次是铑、钯、铂。钌、铱和锇在电镀工艺上尚存在较大的困难，其应用受到了一定的限制。

从1840年镀银专利首次公布至今已有160多年的历史，但在20世纪中叶以前，贵金属电镀主要应用于防护和装饰方面。随着科学技术和现代工业的发展，电镀技术在汽车、船舶、航空航天和电子技术等工业领域得到了快速的应用。

电镀是一种电化学过程，也是氧化还原过程，是重要的表面工程技术之一。电镀的基本原理见图12.15-1。

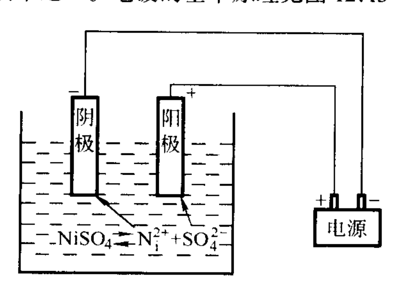


图12.15-1 电镀原理示意图

2.2 金及其合金镀层

2.2.1 电镀金

1）镀金液 自1840年首次实现氰化物电镀金以来，金的电镀工艺变化不是很大。从镀金液类型而言，可分为氰化物镀金液和非氰化物镀金液（无机亚硫酸金盐类和有机亚硫酸金盐类镀金），但主要的还是氰化物镀金。根据镀液pH值的不同，氰化物镀金液又可分为碱性氰化物镀液（pH值≥9）、酸性氰化物镀液（6 > pH值 > 3）和中性氰化物镀（9 > pH值 > 6）；非氰镀液通常为亚硫酸盐类型，主要用于装饰镀金及工业镀金。表12.15-2列出了典型的镀金液配方及相应的电镀工艺条件。

2）金镀层特性与应用 金具有许多突出的特点：延展性好，易于抛光，易于焊接，电导性好，化学稳定性高。金镀层具有美丽的金黄色外观和很强的耐蚀性，特别是抗硫化物腐蚀，能长时间保持原有的色泽。有机物接触装置表面镀金比镀铂、钯和铑效果都要好，激光器椭圆腔内壁及各种红外反射装置均采用镀金。金镀层作为防护装饰性应用得到了很大的发展，如应用于仪器的精饰加工、钟表制造、仪器的防蚀以及不同颜色的首饰镀金等。20世纪中叶以来，随着电子工业的崛起和航空航天技术的发展，金及其合金电镀被广泛应用于精密仪器、印刷电路板、集成电路、管壳及电触头等。表12.15-3列出了金镀层的主要特性与应用情况。

表 12.15-2　典型的镀金液配方及电镀工艺条件

类型	镀液成分与工艺条件	镀液配方						
		1	2	3	4	5	6	7
碱性氰化物镀液	氰化金钾（以金计算）/g·L⁻¹	4~5	3~5	4	12	2	25	8
	氰化钾/g·L⁻¹	15~20	15~25	—	90	6~10	80	8~100
	游离氰化钾/g·L⁻¹	—	3~6	16	—	—	—	—
	碳酸钾/g·L⁻¹	15	—	10	—	—	—	—
	氰化钴钾/g·L⁻¹	—	—	12	—	—	—	—
	氰化银钾/g·L⁻¹	—	—	—	0.3	—	—	—
	氰化镍钾/g·L⁻¹	—	—	—	15	—	—	—
	硫代硫酸钠/g·L⁻¹	—	—	—	20	—	—	—
	磷酸（或磷酸盐）/g·L⁻¹	—	—	—	—	5~30	—	—
	pH 值	—	—	—	—	10~11	11~12	—
	温度/℃	60~70	60~70	70	20~22	60~70	50~70	60~72
	阴极电流密度/A·dm⁻²	0.05~0.1	0.2~0.3	2	0.5	—	0.5~1.5	8~12
酸性氰化物镀液	氰化金钾/g·L⁻¹	8~20	10~15	10~12	15~25	3~5	10~15	10~15
	柠檬酸/g·L⁻¹	—	20~30	90~120	8~15	50	50~70	50~70
	柠檬酸钾/g·L⁻¹	100~140	30~45	—	20~40	—	—	—
	柠檬酸钠/g·L⁻¹	—	—	—	—	70	30~70	30~70
	磷酸二氢钾/g·L⁻¹	—	6~10	—	—	—	—	—
	酒石酸锑钾/g·L⁻¹	0.8~1.5	—	—	—	—	—	—
	乙二胺四乙酸钴钾/g·L⁻¹	2~4	—	1~3	—	—	—	—
	乙二胺二乙酸镍/g·L⁻¹	—	2~4	—	—	—	—	—
	浓磷酸/mL·L⁻¹	—	—	10~14	—	—	—	—
	氢氧化钾/g·L⁻¹	—	—	50~60	—	—	—	—
	环乙烷/mL·L⁻¹	—	—	10~15	—	—	—	—
	添加金属/g·L⁻¹	—	—	—	—	—	硫酸镍	硫酸钴
	pH 值	3~4.5	3.2~4.4	3.5~4.5	4.8~5.8	4.0~4.5	3.0~4.7	3.5~5.0
	温度/℃	12~35	20~50	35~45	50~60	40~50	25~40	25~40
	阴极电流密度/A·dm⁻²	0.5~1.0	2~6	0.5~1.5	0.05~0.1	0.5~1.0	—	0.5~1.0
中性氰化物镀液	氰化金钾/g·L⁻¹	10~12	4	2	6	—	—	—
	柠檬酸铵/g·L⁻¹	50~60	—	—	—	—	—	—
	磷酸二氢钠/g·L⁻¹	—	15	—	—	—	—	—
	磷酸氢二钠/g·L⁻¹	—	20	—	—	—	—	—
	磷酸二氢钾/g·L⁻¹	—	—	10~30	15	—	—	—
	磷酸氢二钾/g·L⁻¹	—	—	—	6	—	—	—
	镍（EDTA－Na 盐）/g·L⁻¹	—	0.5	—	—	—	—	—
	络合剂/g·L⁻¹	—	—	5~10	0.5	—	—	—
	pH 值	5.4~5.8	7.0	6.5~8.0	7.5	—	—	—
	温度/℃	70~80	67	35~60	65~75	—	—	—
	阴极电流密度/A·dm⁻²	0.2~0.4	1.0~1.5	—	0.5	—	—	—

表 12.15-3　金镀层的特性与选用

电镀液类型	镀金层特性	应用
碱性氰化物镀金	镀层细致光亮，但镀层孔隙多	装饰性 24K 闪金镀层；闪金合金和厚金合金镀层；电子工业高纯金镀层（不包括印制电路板）
酸性、中性氰化物镀金	镀层光滑致密、耐蚀性及可焊性好、硬度高、耐磨性好、镀层无孔隙	电子元器件电镀：接插件（插针和插孔）、分立元件（外壳引线、导线接点、集成电路引线框架接点）、印制电路板（插板部分）、薄膜电路（薄膜电阻）、半导体（晶体管接点、导线管壳）、微波元器件（波导管、谐振腔）
非氰化物镀金	镀层细致光亮，沉积速度快，孔隙少；镀层与镍、铜、银等金属结合力强	主要应用于装饰镀金、工业上金及金合金电镀

2.2.2　金合金镀层

随着材料表面技术的发展，对金属镀层提出了更高的要求，纯金属镀层已不能满足各种表面材料的性能指标要求，需要采用合金镀层。纯贵金属镀层硬度低、耐磨性较差，不适合于对耐磨性能要求较高的电子插接件及其防护。金合金镀层具有许多特殊的性质，比如硬度高、表面光亮且具有各种不同的色泽，近年来得到了快速的发展和应用。表 12.15-4 为金合金电镀液配方和相应的电镀工艺条件，金合金镀层的特性与选用见表 12.15-5。

2.3　银及其合金镀层

2.3.1　电镀银

1）氰化镀银液及电镀工艺　银的电镀基本上沿用百年来的氰化物镀银液，但在导电盐、光亮剂、增硬剂、整平剂以及提高电沉积速率等方面有所发展。由于氰化物的剧毒性质，国内外在非氰化物镀银方面进行了大量的研究，但镀层的综合性能不及氰化物镀银，还不能大批量推广应用。表 12.15-6 列举了氰化物镀银液及镀银工艺条件。

表 12.15-4 金合金镀液配方及电镀工艺条件

金合金镀层	电镀液配方/g·L⁻¹		工艺条件		
			电流密度/A·dm⁻²	温度/℃	阳极
Au - 1Ni	氰化金钾（以金计算） 氰化镍钾（以镍计算） 游离氰化钾	4 2 16	2	70	Au - Ni 合金
Au - 28Ag	氰化金钾（以金计算） 氰化银钾（以银计算）	6.9 1.08	0.5	18 ~ 25	Au - 30Ag 合金
Au - 20Cu	氰化金钾（以金计算） 氰化铜钾（以铜计算） 氰化钾	1.65 ~ 1.9 3.4 ~ 4.4 7 ~ 9	0.5 ~ 10	45 ~ 50	Au - 80Cu 合金
Au - 1Sb	氰化金钾（以金计算） 酒石酸锑钾 游离氰化钾	3.0 0.05 15	0.2	60 ~ 65	Au - 1Sn 合金
Au - Co	氰化金钾（以金计算） 氰化钴钾 游离氰化钾 硫酸钾	4 12 16 10	2	70	镀铂钛极
Au - Fe	氰化金钾（以金计算） 亚铁氰化钾 氰化钾	4 ~ 6 28 3	0.1	80	金或镀铂钛极
Au - Pd - Cu	二亚硫酸金（以金计算） 乙二胺钯（以钯计算） 硫酸铜（以铜计算） 亚硫酸钠	5 5 0.2 50	2	50	—
Au - Pd - Cu - Ni	三氯化金 氯化钯 氰化铜钾（以铜计算） 氰化镍钾（以镍计算）	0.25 3 0.5 3	0.8	50 ~ 65	—

表 12.15-5 金合金镀层的特性与选用

镀层类型	镀层特性	应用
Au - Cu	较高的耐磨性和韧性：18K金的耐磨性、延性及硬度。铜的含量为15% ~ 40%时，合金镀层的硬度和耐磨性比纯金镀层高1 ~ 2倍；随着铜含量的增加，镀层的颜色由金黄色到浅黄色再到红色逐渐变化，含铜85%的金铜合金镀层外观为玫瑰红（俗称玫瑰金）	工业上应用：可代替纯金用于接插器件和触点表面的电镀 装饰镀金：玫瑰金广泛用作钟表零件等装饰性镀层
Au - Sb	金锑合金镀层的性能与金铜合金接近，硬度比纯金高2倍，随着锑含量的增加，合金镀层的硬度逐渐上升，Au - 5Sb合金的维氏硬度约为2000 MPa；镀层外观呈金黄色	与金铜合金类似：轻负荷电接点多采用金合金镀层，其中Au - 85Cu和Au - 1Sb最为常用
Au - Ni 或 Au - Co	金镍或金钴合金镀层硬度高、耐磨性好。根据实际需要，镍或钴含量可以在0.05% ~ 25%之间变化，相应的合金镀层维氏硬度的变化范围为1 200 ~ 4 500 MPa。大多数情况下，镀层具有较低的接触电阻和较好的的焊接性能。随着镍的增加，镀层颜色变化规律为：金黄色→淡黄色→白色；随着钴的增加，镀层颜色变化规律为：金黄色→橘黄色→绿色	金镍合金镀层主要应用于接插件、印制板插头及触点等耐磨件；金钴合金镀层主要用作集成电路电触点和印制电路板等耐磨件
Au - Ag	金银合金的光亮度较高，硬度可达1 500 MPa。接触电阻略高于纯金镀层。银含量增加，合金镀层由黄色变为绿色	适用于电子元器件、首饰以及其他工艺品等

表 12.15-6 镀银液配方及工艺条件

类型	镀液成分与工艺条件	镀液配方					
		1	2	3	4	5	6
普通镀银	氯化银/$g \cdot L^{-1}$	—	35~40	—	—		
	氰化银/$g \cdot L^{-1}$	35~45	—	50~100	4~8		
	氰化钾/$g \cdot L^{-1}$	65~80	55~75	100~200	15~25		
	游离氰化钾/$g \cdot L^{-1}$	35~45	30~38	45~120	—		
	碳酸钾/$g \cdot L^{-1}$	15~30	15~30	15~25	10~12		
	氢氧化钾/$g \cdot L^{-1}$	—	—	4~10	0.3		
	温度/℃	15~35	15~35	28~45	20~25		
	阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.1~0.5	0.3~0.6	0.35~3.5	0.15~0.25		
	适用范围	一般镀银	一般镀银	阴极移动 20 次/min	低浓度镀银		
光亮镀银	氰化银钾/$g \cdot L^{-1}$	—	—	—	以银计 20~40	67.5	55
	氰化银/$g \cdot L^{-1}$		40~55	—		(45)	—
	氯化银/$g \cdot L^{-1}$	35~45	—	—	—	—	—
	硝酸银/$g \cdot L^{-1}$	—	—	40~50	—	—	—
	氰化钾（总）/$g \cdot L^{-1}$	—	60~75	—	—	92.5	135
	游离氰化钾/$g \cdot L^{-1}$	40~55	—	—	— 挂镀 90~150	—	—
	氢氧化钾/$g \cdot L^{-1}$	—	—	10		—	—
	碳酸钾/$g \cdot L^{-1}$	15~25	40~50	—	滚镀 100~200	22	10
	硫代硫酸钠/$g \cdot L^{-1}$	0.5~1.0	—	—		—	—
	二硫化碳/$g \cdot L^{-1}$	—	0.001	—	5~10	—	—
	光亮剂	—	—	①	— —	③	56 光亮剂 4 mL/L
	温度/℃	18~35	15~25	20~30	— ②	20~50	15~25
	阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.2~0.5	0.3~0.6	挂 0.5~1.5 滚 0.1~0.5	挂镀 20~40	0.5~0.6	0.6~1.2
	阴极移动/次·min^{-1}	20	20	—	滚镀 18~30 挂镀 0.5~4 滚镀 0.5~2 需要	需要	功能性
	适用范围	半光亮	半光亮	光亮	光亮	光亮	光亮
	① 光亮剂加入量为：FB-110 mL/L、FB-210 mL/L； ② 光亮剂加入量为：A（挂镀、滚镀）30 mL/L，B（挂镀、滚镀）15 mL/L； ③ 光亮剂加入量为：A 光银粉 3.25g/L，B 光银水 3.25 mL/L。						
镀硬银	氯化银/$g \cdot L^{-1}$	—	35~45	40~50			
	硝酸银/$g \cdot L^{-1}$	35~45	—	—			
	氰化钾/$g \cdot L^{-1}$	80~90	—	70~85			
	游离氰化钾/$g \cdot L^{-1}$	—	15~25	—			
	碳酸钾/$g \cdot L^{-1}$	—	25~35	10~20			
	酒石酸钾钠/$g \cdot L^{-1}$	40~50	—	20~30			
	氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）/$g \cdot L^{-1}$	—	0.8~1.2	—			
	氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）/$g \cdot L^{-1}$	—	—	30~40			
	酒石酸锑钾/$g \cdot L^{-1}$	1.5~3.0	—	—			
	温度/℃	18~22	15~25	15~35			
	阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1~2	0.8~1.0	0.8~1.5			
	阳极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	<0.5	0.4~0.5	<0.7			
	阴极移动/次·min^{-1}、	20	—	12~16			
	适用范围	挂镀	挂镀	滚镀			

2）硫代硫酸盐镀银　非氰化物镀银方法中以硫代硫酸盐应用最多。表 12.15-7 列出了 3 种硫代硫酸盐镀银液配方和相应的电镀工艺规范。此种镀液具有成分简单，覆盖能力强、电流效率高、镀层细致以及可焊性好等特点。

3）镀件的处理　镀件前处理是保证电镀质量的重要工序之一，前处理一般采用闪镀银方法。表 12.15-8 列出了对黑色金属和有色金属基体的闪银液配方及工艺条件。由于硫化物和氯化物使银镀层变黑，失去反光性能并影响镀层的导电和焊接性能，因此对要求高的精密零件，可根据需要对银镀层进行防变色处理或覆盖贵金属镀层，如镀铑、钯或钯合金等。

表 12.15-7 硫代硫酸盐镀银工艺规范

镀液成分与工艺条件	镀液配方		
	1	2	3
硝酸银/g·L⁻¹	45~50	40~45	40~45
硫代硫酸铵/g·L⁻¹	230~260	—	200~250
硫代硫酸钠/g·L⁻¹	—	200~250	—
焦亚硫酸钾/g·L⁻¹	—	40~45	—
醋酸铵钠/g·L⁻¹	20~30	20~30	—
无水亚硫酸钠/g·L⁻¹	80~100	—	—
硫代氨基脲/g·L⁻¹	0.5~0.8	0.6~0.8	—
S-L80 添加剂/mL·L⁻¹	—	—	8~12
辅加剂	—	—	0.3~0.5
pH 值	5.0~6.0	5.0~6.0	5.0~6.0
温度/℃	15~35	室温	室温
阴极电流密度/A·dm⁻²	0.1~0.3	0.1~0.3	0.3~0.8
阴极与阳极面积比	1:(2~3)	1:2	1:(2~3)
适用范围	挂镀	挂镀	挂镀、光亮镀

表 12.15-8 闪银液配方及工艺

基体材料	氰化银钾/g·L⁻¹	氰化铜/g·L⁻¹	氰化钾/g·L⁻¹	温度/℃	电流密度/A·dm⁻²	时间/s
黑色金属	3	10~12	75~90	25±2	1.5~2.5	10~25
有色金属	5~10	—	75~90	25±2	1.5~2.5	10~25

4) 银镀层的特性与应用 银是一种白色光亮塑性极好的金属。在所有金属中，银对白色光线的反射性能最好，导电性和导热性最高，银还具有良好的焊接性能，由此银镀层得到了广泛的应用。表 12.15-9 列出了银镀层的主要特性与应用情况。

表 12.15-9 银镀层的特性与应用

银镀层特性	基体材料	镀层厚度/μm	银镀层应用
化学稳定性好：在碱液和某些有机酸中十分稳定，在其他酸（不包括硝酸）中也比较稳定。氯化物和硫化物能使银镀层迅速变黑	有色金属及其合金	5~20	防护及装饰性镀层，如钟表外壳、首饰和餐具等
	铁、铜	10~20	电工仪器、接触零件、印刷线路、探照灯及其反光器等
	铁、铜	10~100	在碱或有机酸中使用的器皿和仪器
	钢	100	轴承
	玻璃塑料	5~10	作为特殊用途的玻璃塑料上镀银

2.3.2 银合金镀层

银合金电镀可以提高镀层硬度、耐磨性及在硫化物气氛中的抗腐蚀性能。常用的有 Ag-Sn、Ag-Pb、Ag-Cd、Ag-Sb 和 Ag-Pd 等合金镀层。Ag-Sn 和 Ag-Pb 合金电镀主要用途是改善滑动轴承的耐磨性能，Ag-Pb 合金镀层还用于保护大载荷高速航空发动机轴瓦不受腐蚀。Ag-Cd、Ag-Sb 和 Ag-Pd 合金镀层一般用在电器触点上。银基合金电镀液配方及工艺条件见表 12.15-10，表 12.15-11 列出了银合金镀层的性能特点与应用情况。

表 12.15-10 银基合金电镀液配方及电镀工艺条件

镀层	镀液组成/g·L⁻¹		工艺条件		
			电流密度/A·dm⁻²	温度/℃	阳极
Ag-Cu	硝酸银 硝酸铜 焦磷酸钾	15 30 82	1.5	45	与镀层成分相同
Ag-Sb	硝酸银 游离氰化钾 碳酸钾 锑盐(以金属锑计) 1.4 丁炔二醇 2-巯基苯并噻唑	38~46 70~80 30~40 0.45~0.6 0.5~0.7 0.5~0.7	0.8~1.2	15~25	与镀层成分相同
Ag-Sn	氰化银（以银计） 锡酸钾 氢氧化钠 氰化钠	4 80 50 80	0.2	50	与镀层成分相同
Ag-Pb	氰化银 氰化钾 氢氧化钾 酒石酸钾钠 碱式乙酸铅	30~35 35~40 3~5 40 3~5	0.3~0.5	20±5	与镀层成分相同
Ag-Pd	二氯二氨基钯 氯化铵 氨水 游离氨水	20~40 20~25 40~60 5.5~6.5	0.25~0.5	18~25	与镀层成分相同
Ag-Cd	氰化银 氰化镉 游离氰化钾 氢氧化钾	28 14 35~45 10~15	0.2~0.5	20±5	与镀层成分相同

表 12.15-11 银合金镀层的特性与选用

镀层类型	镀层性能				特点与应用
	维氏硬度/MPa	耐磨性①(与镍配对)	电阻系数/μΩ·m	接触电阻②/Ω	
Ag	1 000	1	155	0.001 5	见表 12.15-9
Ag-2Sb	1 500	15~20	328	0.006 1	力学性能好，镀层光亮，抗硫化性能比银有很大提高。主要应用于电触点材料
Ag-30Cd	1 800~2 000	6~8	818	0.004 5	Ag-3Cd 合金镀层抗海水腐蚀能力比纯银高4倍，可用于海洋气候中仪表的防护；Ag-15Cd 合金镀层抗硫化性能比纯银高2倍，可代替银镀层应用于硫化环境中有关部件的防护及触点材料；Ag-30Cd 合金镀层主要作为电触点材料使用
Ag-3Pd	1 700	5~10	463	0.002 6	使用过程中镀层稳定，是极好的电触点材料
Ag-3Sn	1 870~2 000	7~9	1 100~1 800		耐磨性好，用于改善滑动轴承的耐磨性
Ag-Pb	700~2 000	—	—	—	Ag-3Pb 合金镀层减摩性能优良，在航空及航天领域用作高速运转发动机滑动轴承的减摩镀层
Ag-Cu	—	—	—	—	镀层结晶细致，无脆性，耐磨性好，当铜含量在 1%~2% 时，合金镀层的抗硫化性能极好。主要用于电触点材料

① 以和镍研磨时银的耐磨性为1计算。
② 接触载荷 0.1 N，电流密度为 50 mA。

2.4 铑及其合金镀层

2.4.1 镀铑液及电镀工艺条件

镀铑有三个基本的工艺类型，即硫酸铑、磷酸铑和磷酸－硫酸铑型。最常用的还是硫酸铑电镀工艺，为避免基体金属腐蚀，特殊情况下也采用磷酸铑电镀工艺，如电镀铁合金、锌合金、锡合金及某些有软质焊料的元件。常用镍、银、金和钯作为镀铑的底镀层。表 12.15-12 列出了常用镀铑液及电镀工艺条件。

表 12.15-12　常用镀铑液及电镀工艺条件

序号	镀液名称	镀液成分（单位：固体为 g/L；液体为 mL/L）	工艺条件		
			温度 /℃	电流 /A·dm⁻²	阳极
1	装饰性硫酸铑	铑（硫酸铑浓缩液）2；硫酸（化学纯）25～80	40～50	2～10	铂
2	装饰性磷酸铑	铑（磷酸铑浓缩液）2；磷酸（85%，化学纯）40～80	40～50	2～15	铂
3	装饰性磷酸－硫酸铑	铑（硫酸铑浓缩液）2；硫酸（98%，化学纯）25～80	40～50	2～10	铂
4	工业用硫酸铑	铑（硫酸铑浓缩液）5～10；硫酸（98%，化学纯）30～50	45～60	0.5～1	铂
5	特殊用途高氯酸铑	铑（高氯酸铑浓缩液）2～10；高氯酸（70%，化学纯）35～50	35～50	0.3～1.5	铂
6	装饰性滚镀铑	铑（硫酸铑浓缩液）1；硫酸（98%，化学纯）80	40～50	0.5～2	铂
7	工业用滚镀铑	铑（硫酸铑浓缩液）3～5；硫酸（98%，化学纯）80	40～50	0.5～2	铂

2.4.2 铑及铑合金镀层性质与应用

铑是银白色金属，具有极高的化学稳定性。在室温下，各种常见的无机酸、无机混合酸、碱及化学试剂对铑均无作用。主要作为保护装饰性镀层、防银变色镀层及电接点镀层。

成功应用的铑合金镀层并不多见。铑钌合金镀层具有与银镀层一样洁白光亮的外观，在空气中不氧化变色，镀层性能优于纯铑镀层，而且还可以节约昂贵的金属铑，因而在装饰方面得到应用。表 12.15-13 和表 12.15-14 列出了铑及铑钌合金镀层的相关性质与镀层应用。

2.5 钯及其合金镀层

2.5.1 钯、钯合金电镀液及电镀工艺条件

钯和钯合金的电镀液种类很多，表 12.15-15 和表 12.15-16 列出了较为常用的钯及钯镍合金镀液配方和相应的电镀工艺条件。一般来说，可溶性阳极过程比不溶性阳极过程所得到的钯镀层有较高的孔隙率。2 号和 3 号过程适合于印刷线路电镀，4 号、5 号和 6 号过程宜用于电接触元件镀钯，7 号过程可得到延性高的钯镀层，对于变形量大的元件如弹簧等比较适宜。

2.5.2 钯及其合金镀层的性质与应用

钯可溶于硝酸，但在硫化物气氛中是稳定的。钯的色泽稍暗，不适宜于作装饰性镀层。钯镍合金镀层具有光亮的银白色和硬度高等优良性能。表 12.15-17 和表 12.15-18 列出了钯及钯镍合金镀层物理化学特性与应用领域。

2.5.3 部分贵金属及合金镀层的性能

钯、铑、钌和金及其合金镀层是构成可靠电接触的主要镀层，镀层的性能与镀液配方及电镀工艺条件有很大的关系，其力学性能见表 12.15-19。

表 12.15-13　铑及铑钌合金镀层的性质与应用

镀层类型	镀层特性	镀层应用	镀层厚度
Rh	极高的化学稳定性：耐各种无机酸、无机混合酸、碱及各种化学试剂的腐蚀。镀层硬度高、耐磨性好。导电性能好，电导率在铂族金属中为最高。对可见光的反射率达 85%，仅次于银，具有银白色外观	保护装饰性镀层：科学仪器、分析天平、显微镜、钟表、照相机零件、幻灯机、探照灯、反射镜、红外干燥灯及雷达等。在硫化物及酸性气氛中，建议采用镍做底层，在海水气氛中最好用银做底层 工业应用：主要是作为电接触镀层应用，特别适用于高频、超高频振荡元件及接插元件。这类元件镀银后再镀上一层铑，不仅可避免银变色，还可以大大增加接插元件的插拔次数，延长元件的寿命。如果存在有机污染及接触电阻偏高，对轻载荷或小信号的转换装置，一般不用铑镀层，而应采用硬金镀层	常用的装饰性铑镀层厚度范围是 0.01～0.1 μm，银底层上镀 0.1 μm铑，足以保护它永不变色 工业用途铑镀层厚度为 0.1～10 μm，不同工作条件对镀层厚度要求如下： 长期间歇免受氧化：0.4 μm 轻载荷高频电路：1.0 μm 轻载荷小磨损：2.5 μm 中载荷抗任何气氛：5.0 μm 大载荷大磨损：10～25 μm
Rh－Ru	外观洁白光亮。铑钌合金镀层的硬度随钌含量的变化而改变（见表 12.15-14），必须严格控制镀液中钌的含量，才能得到银白光亮及硬度较高的铑钌合金镀层。当载荷为 5 N 时，耐磨性为 3 000 次（REL 耐磨机）。耐腐蚀性：通过 30 h 盐雾试验	保护装饰性镀层：在保护装饰性方面可部分替代纯铑镀层，能大幅度提高镀层性能，并节约昂贵的金属铑	—

表 12.15-14　铑钌合金镀层的硬度

镀液铑含量/g.L⁻¹	2	2	2	2	2	2
镀液钌含量/mg·L⁻¹	0	10	50	100	200	1 000
硬度 HV(载荷 0.25 N)/MPa	6 729	7 066	7 428	7 620	6 416	5 986

表 12.15-15　钯电镀液及电镀工艺条件

序号	镀液成分(单位:固体为 g/L;液体为 ml/L)	工艺条件		
		温度 /℃	电流 /A·dm⁻²	阳极
1	氯钯酸钠（以金属计）5；亚硝酸钠 14；氯化钠 14；硼酸 10～30；pH＝5～7	50	0.4～1	钯
2	二硝基四氨合钯（以金属计）10；氨水：调至 pH＝8～10	60～80	0.2～2	铂

续表 12.15-15

序号	镀液成分(单位:固体为 g/L;液体为 ml/L)	工艺条件		
		温度/℃	电流/A·dm⁻²	阳极
3	二硝基二氨合钯（以金属计）10；氨基磺酸铵 100；氨水：调至 pH=7.5~8.3	32	0.6~1	铂
4	酸性氯化钯（以金属计）5~25；氯化铵 20~50；盐酸：调至 pH=0.1~0.5	50	1	铂
5	"P" 盐①（以金属计）4；硝酸铵 100；亚硝酸钠 10；氨水：调至 pH=9~10	50	1~4	铂
6	二氯二氨合钯（以金属计）10；氯化铵 10；氨水：调至 pH=8.5~9	室温	0.5~1	铂
7	二溴二氨合钯（以金属计）30；溴化铵 45；氨水：调至 pH=8.5~9.2	室温	0.5~1	铂

① "P" 盐可用二氯二氨合钯 [Pd $(NH_3)_2Cl_2$] 糊状物与亚硝酸钠（$NaNO_2$）在室温下混合制成。

表 12.15-16 钯镍合金镀液及电镀工艺条件

镀液成分	镀液含量/g·L⁻¹	电镀工艺条件	
氯化钯	15~20	pH 值	8~9
氨基磺酸镍	40~50	温度/℃	35~45
硫酸铵	45~50	阴极电流密度/A·dm⁻²	0.8~1.5
氨水	60~75	阳极	高纯石墨
光亮剂 S-1	3~5	搅拌方式	用空气搅拌或阴极移动

表 12.15-17 钯及其合金镀层的性质与应用

镀层类型	镀层特性	镀层应用
Pd	钯是银白色金属，但色泽稍暗。钯溶于硝酸，在硫化物气氛中稳定，是一种优良的电接触材料。钯还是一种有效的扩散阻挡层。钯的电导率、抗腐蚀性、耐磨性及可焊性可与硬金镀层媲美。钯镀层最明显的缺点是易受有机气氛污染，并起"褐粉"反应	钯镀层主要应用于电接触和防护方面。镀层厚度一般为 2~5 μm。电子工业中可代替硬金做电插件镀层、印刷线路及其端头连接线镀层。在导电滑环、接触弹簧、绕组、调谐线圈、笛簧开关、电触点、微小助听器、声频及无线电频的各类元件得到应用。以钯代镍或钯镍合金作为镀金底层，可以提高装饰品的档次。钯还可以作为银和银铜合金防变色层或镀铑层的底层
Pd-20Ni	钯镍合金镀层具有光亮银白色的外观，硬度较高，抗有机污染能力比纯钯强	广泛应用于电子工业和首饰行业。在电接触材料领域，钯镍合金镀层已部分取代了金镀层。在首饰、装饰性方面，可用于珠宝、手表眼镜架及其他工艺品。近年来，采用钯镍合金作电镀铑和铑合金的底层，可明显减少铑和铑合金镀层的厚度，节约昂贵的铑。在钯镍合金镀层上再镀一层薄金或硬金，不仅可以改善镀层性能，还能使工件外观具有美丽的金黄色
Pd-10Co	耐磨性好	电接触镀层
Pd-Rh	抗碘	外科医疗用具电镀

表 12.15-18 钯镍合金镀层的物理化学性能

镀层合金成分	钯 80%，镍 20%
外观颜色	光亮银白色
镀层厚度	电镀 5 min，厚度 1.6 μm
维氏硬度	4 670 MPa
镀层/基体结合力	180°弯曲实验，镀层不剥落
镀层抗腐蚀性能	氨气中放置 24 h，镀层不变色
	人工汗水浸渍 192 h，无变化
	3%氯化钠溶液浸渍 192 h，无变化
	盐水喷雾 24 h，镀层不变色，无生锈现象
	高温试验，200℃保温 15 min，外表无变化
暴露试验	实验室内暴露 3 个月，镀层基本无变化

表 12.15-19 某些贵金属及合金镀层的力学性能

镀层类别	电镀液类型	维氏硬度①/MPa	镀层厚度/μm	镀层内应力/MPa	伸长率②/%
Au	碱性氰化化	600~700	—	—	—
Au	中性氰化物	680	6.0	2	20(厚度为 25 μm)
Au	酸性氰化物	800~850	—	—	—
Au-Ag	碱性氰化物	1 200	6.0	70	—
Au-Co	酸性氰化物	1 110	6.0	100	2.0(厚度为 2.5 μm)
Au-Ni	酸性氰化物	2 000~2 250	—	—	—
Au-In	酸性氰化物	2 100~2 250	—	—	—
Pd	通用 "P" 盐槽	3 000~3 100	5.0	<60	1.0(厚度为 5.0 μm)
Pd	二溴四氨合钯	1 500	5.0	190	14(厚度为 5.0 μm)
Pd	二氯四氨合钯	2 600	5.0	190	3.0(厚度为 5.0 μm)
Ru	亚硝酰氨基磺酸	8 000	1.0	600	—
Rh	硫酸盐	8 000~9 000	5.0	620~720	—

① 载荷为 0.25~0.3 N。
② 电镀基体为铜，在一定厚度下用作图法检查出斑点时伸长率。

2.6 铂、钌、锇和铱镀层

2.6.1 铂、钌、锇、铱镀液组成及工艺条件

镀铂工艺远远没有镀铑工艺规范，1933 年研制出的铂镀液的主要成分是 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$，此后也出现了其他类型的镀铂液。二亚硝基二氨合铂（俗称 Pt 盐）为最普遍应用的镀铂化合物。铂的电镀液组成及工艺条件见表 12.15-20。

关于钌、锇和铱电镀的文献报道并不多见，得到高质量镀层的工艺难度较大。表 12.15-21 列出了几种钌、锇和铱的镀液配方及工艺条件。

2.6.2 铂、钌、锇、铱镀层性能与应用

铂镀层最显著的性能特征是化学稳定性高，硬度大大高于铸态铂。主要应用于装饰、宇航保护镀层以及工件的阴极保护等（见表 12.15-22)。工业上应用铂镀层的突出例子是钛表面镀铂作阳极。由于钛表面极易形成一层氧化膜，电阻急剧增加，阻止电流通过，因此，钛不宜直接用作阳极。但在钛表面镀上一薄层铂后，其电化学性能得到极大改善，电

表 12.15-20 铂电镀液组成及电镀工艺条件

序号	镀液成分(单位:固体为 g/L;液体为 mL/L)	工艺条件		
		温度/℃	电流/$A \cdot dm^{-2}$	阳极
1	Pt $(NH_3)_2$ (NO_2) (以铂计) 10; 亚硝酸钠 10; 硝酸铵 100; 氨水 50	95	1	铂
2	K_2Pt $(OH)_6$ (以铂计) 10; 氢氧化钾 15	75	0.75	铂
3	H_2Pt $(NO_2)_2SO_4$ (以铂计) 5~20; 硫酸至 pH<2	30~70	0.5~3	铂
4	Pt $(NH_3)_2$ $(NO_2)_2$ (以铂计) 6~20; 氨基磺酸 20~100	65~100	1~10	铂
5	Pt $(NH_3)_2$ $(NO_2)_2$ (以铂计) 6~20; 硫酸 (98%) 50; 磷酸 (85%) 50	65~100	0.5~3	铂

表 12.15-21 钌、锇和铱电镀液配方及电镀工艺条件

金属	序号	镀液成分/$g \cdot L^{-1}$	工艺条件		
			温度/℃	电流/$A \cdot dm^{-2}$	阳极
Ru	1	亚硝酰氯化钌 $RuNOCl_3$ (以钌计) 2; 硫酸 20	50~70	2~3	铂
Ru	2	氨基磺酸钌 (以钌计) 5; 氨基磺酸 5	25~50	1~2.5	铂
Ru	3	$Me_3[Ru_2NCl_8(H_2O)]$ (Me = K、Na、NH_4)10;氨基磺酸铵 10;pH = 1.3	70	0.1	铂
Os	1	K_2OsCl_6 10; KCl 15; $KHSO_4$; KOH: 调 pH<1.5	70	1~4	铂
Ir	1	NaCN (70%) 1 100 g; KCN (30%) 450 g; Ir 量 12; 氩气保护	600	1~2	铱

流通过表面铂镀层而使基体金属裸露部分免受腐蚀。这种镀铂钛阳极已广泛应用于氯碱工业、氯酸盐及过氧化氢制造业和舰船船体的保护等。表 12.15-23 列出了镀铂钛阳极的制备工艺规范和相关性能。

表 12.15-22 铂、锇、钌和铱镀层的性质与应用

镀层	镀层特性	镀层应用
Pt	铂是银白色金属。化学稳定性极高,除王水外任何单一矿物酸中均不被腐蚀。电阻小,可焊性好。铂镀层显微硬度较高:电镀工艺的不同,HV 在 2 000~5 000 MPa 之间变化,而冶金态纯铂 HV 只有 400~500 MPa	装饰性及宇航保护镀层:早期镀铂多用于装饰物、餐具、医疗用具、化学器皿、科学仪器的防护装饰性镀层。近代已应用到电子管栅极、温度控制器、宇宙飞船的防护镀层以及光学玻璃等方面 镀铂钛阳极:铂镀层的最主要用途还是化工工业生产中阴极保护中的不溶性铂钛阳极,钛阳极表面镀上 1.3~2.5 μm 后的铂具有相当长的使用寿命。这种镀铂的钛阳极已广泛应用于船体结构、电厂热交换器、石油钻孔等地下结构和热水储存器等小型系统,还用于分解海水,产生次氯酸钠,清除发电厂管道、地下管道及船壳下黏附的微生物以及控制海水污染;镀铂的钛阳极还被应用于电化学法制备过氯酸盐和双氧水等。采用镀铂钛阳极进行阴极保护有 30 多年的历史,铂的年用量已达 1 t 以上 另外,铂、铅双电极阴极保护应用也很广泛。我国万吨以下的轮船选用铅银合金为主的阳极,万吨以上者选用嵌铂丝的铅银微铂阳极
Ru	钌与铑的性质相似,在铂族金属中钌的价格几乎是最低的。钌的熔点高、硬度高、耐磨性好及较强的抗电弧侵蚀能力	可用作防止高温电腐蚀镀层,在核反应堆中用来测定温度。在电接触镀层上采用钌镀层代替铑镀层是合理的,尤其是在抗电黏结方面,钌镀层具有特殊的优点,且焊接性能良好,在弹簧片开关上有一定的应用
Os	锇属于重铂族金属,它具有高熔点、超硬度、化学惰性强及高功函等性能特点	在电子工业领域可作接点镀层,如弹簧片电接触镀层。另外还应用于真空电子管钨丝、钼丝涂层以提供二次电子
Ir	铱具有熔点高、硬度高和化学稳定性好等特点。铱镀层有极好的防腐蚀和耐磨性	可作为难熔金属、石墨及其他宇航导弹材料的的高温抗氧化保护层

表 12.15-23 镀铂钛阳极工艺规范与性能

材料		工艺规范	镀铂钛阳极性能
基体	工业纯钛(99.5%)	表面粗糙度 *Ra* 为 1.6 μm,边角圆滑;除油溶液:氢氧化钠 15 g/L,碳酸钠 40 g/L,磷酸钠 30 g/L。除油温度 80~90℃,时间 20~30 min。去油后依次用热水、一次蒸馏水、二次蒸馏水冲洗,然后在 85% 硫酸溶液中浸蚀 15 min	由于镀铂钛阳极输出电流密度高、损耗低、寿命长及质量小,国内外已普遍采用 镀铂钛阳极在未通电前电位只有 0.22~0.24 V,加上较小的阳极电流(约 20 mA/cm^2)很快极化到 1.8V 左右。再加大电流(直至 400 mA/cm^2)电极电位变化不大,基本是直线关系。同一电极反复极化、退极化时,所得性能曲线基本重合,极化性能稳定 镀铂钛阳极的极化性能比 Pb-3Ag 合金阳极和 Pb-Pt 复合阳极性能都好,即在同样电流密度下,镀铂钛阳极的极化电位最低
镀层	铂	电镀液(氯铂酸钾)铂浓度 5~7 g/L,温度 40℃ ± 1℃,电流密度 0.6 A/dm^2,pH 值 1.2~1.4,电镀时间 2 h,辅助阳极为铂片。镀层厚度 7~8 μm	

3 贵金属涂层材料

3.1 基本情况

贵金属涂层材料一般以涂层/基体复合材料的形式出现,制备技术方法主要有 CVD 法、PVD 法及其他方法。贵金属涂层起保护基体或发挥其他功能的作用。高温保护涂层主要有铱涂层和铂铝化合物涂层,其他功能性涂层包括涂复电极、氧传感器敏感涂层以及磁性介质涂层等。

3.2 CVD 制备的贵金属涂层

3.2.1 铱涂层

贵金属铱的熔点高达 2 443℃,且具有较强的抗氧化性能,是较好的高温保护涂层材料。铱作为高温抗氧化保护涂层最成功的应用就是近十几年来美国研制成功的 Ir/Re 和 Ir/Re/C-C 发动机复合喷管,我国也已开始此类材料的研制开发工作。以 Ir 为保护涂层的这二种发动机的工作温度约为 2 000℃,最高可达 2 200℃,比目前普遍采用的涂有二硅化物保护层的铌合金发动机提高 600~800℃,真空比冲性能(发动机最重要的技术性能)提高 10 s 以上,是目前国际上性能最好的高温发动机。2000 年美国已成功地将 Ir/Re 发动

机应用于卫星上，目前正在进行推广应用工作。

1）Ir－Re喷管的化学气相沉积（CVD）制备 采用Mo芯作为沉积基体，选取合适的工艺参数在Mo模型表面用CVD技术沉积约50μm的Ir层，再在Ir层上用CVD法沉积约1 mm厚的Re，最后用化学或电化学的方法将Mo芯去除即得到Ir/Re复合喷管（见图12.15-2）。

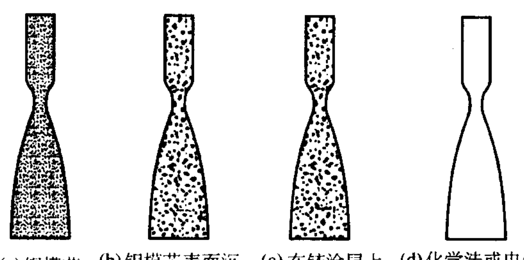


图12.15-2 CVD法制备Ir/Re复合喷管过程简图

图12.15-3为采用CVD法制备Ir涂层的装置示意图。以乙酰丙酮铱［分子式简写为Ir（acac）$_3$］作为化学气相沉积铱涂层的沉积前驱体，采用真空负压沉积。试验时先将系统抽至一定的真空度，加热乙酰丙酮铱到升华温度。乙酰丙酮铱气体由运载气体带入沉积室，调节沉积室压力至预先设定值。乙酰丙酮铱接触已被感应加热的钼模芯并发生热分解反应，使Ir沉积在钼模芯表面。

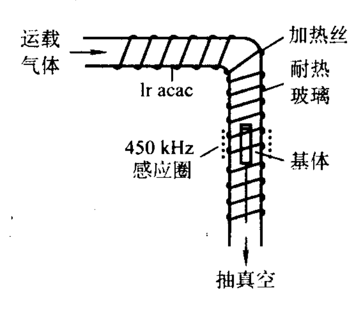


图12.15-3 Ir涂层的CVD装置示意图

图12.15-4为采用CVD法制备Re基体的装置示意图。Re基体化学气相沉积试验亦是在真空负压下进行。经过干燥净化的氯气通入已预先加热的装有Re的容器内，氯气与Re发生化学反应生成气相氯化铼（如ReCl$_5$）。当气态氯化铼遇到已被加热到1 200℃的沉积有Ir涂层的钼模芯时，氯化铼发生分解，于是金属Re沉积在模芯上。

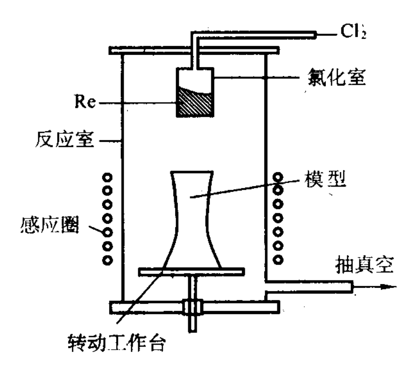


图12.15-4 Re基体的CVD装置示意图

2）Ir－Re复合喷管工作寿命 Ir－Re复合材料的工作寿命并不是由铱涂层的氧化挥发决定，而是被铼和铱元素的扩散所控制。研究发现，Ir－Re界面的扩散基本上是一个单向扩散过程，即大量的Re元素向Ir涂层中扩散，而Ir元素向Re中的扩散却是很少的。当Ir表面Re的浓度达到一定数量时，材料表面易于氧化挥发。涂层某些氧化较快处就会产生空洞，使Re基体直接暴露于氧化气氛中而导致喷管的损毁。

当Ir表面Re的浓度达到20%（质量分数）时，材料表面氧化有加快的迹象。当成分开始进入二相区，即Re元素的浓度达到30%（质量分数）时，氧化失重已非常严重。因此，可将Ir/Re复合材料的寿命极限设置在Ir涂层表面Re元素的浓度达到20%之时。

由于元素的单向扩散性质，可采用半无限大扩散模型来处理Re在Ir层中的扩散问题，即元素扩散浓度（c/c_0）与扩散距离（X）和扩散时间（t）之间符合下列方程：

$$c/c_0 = 1 - \mathrm{erf}\ (x/2\sqrt{Dt}) \qquad (12.15\text{-}1)$$

式中，D为扩散系数；erf为高斯误差函数。不同温度下Re在Ir层中的扩散系数见表12.15-24，扩散系数与绝对温度的关系符合Arrenius公式（见图12.15-5）。

表12.15-24 真空热处理后Re/Ir界面扩散宽度和扩散系数

退火温度/℃	退火时间/h	扩散区域宽度/μm	扩散系数/$cm^2 \cdot s^{-1}$
1 400	14	15	6.0×10^{-12}
1 600	11	20	12.9×10^{-12}
1 800	8	20	17.7×10^{-12}
2 000	5	20	29.0×10^{-12}

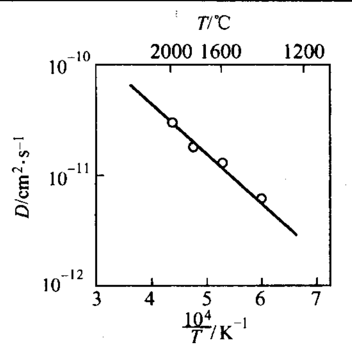


图12.15-5 Ir/Re复合材料中Re的扩散系数与温度倒数的关系

根据图12.15-5可推算出2 200℃时的扩散系数$D_{2200℃}$ = 44×10^{-12} cm^2/s。假设Ir涂层厚度为50 μm，当Ir涂层表面浓度达到20%（即$c/c_0=0.2$）时，根据方程式（12.15-1）计算出材料的极限寿命为47.6 h。卫星对Ir/Re复合材料发动机的寿命要求是8～15 h，实际上22NIr/Re发动机在2 200℃试车运行17 h而没有任何破坏的迹象。由此可见，Ir/Re复合材料由Re元素扩散控制的工作寿命远远超过了实际工作对它的要求。但这只是考虑平均扩散浓度而得出的结论，实际上晶界的扩散比晶内快得多，因此，往往是晶界先于晶内氧化成空洞。所以，要准确地预测Ir/Re复合喷管的工作寿命，需要对Ir/Re复合材料晶界扩散规律有深入的了解。

3.2.2 铂铝化合物涂层

1）铂铝化合物涂层的应用 高温合金的热障涂层（TBC）一般由二层构成，即起隔热作用的陶瓷涂层和金属键涂层。陶瓷涂层为YSZ（一种经过Y_2O_3稳定化处理的ZrO_2），典型的金属涂层由抗氧化的NiCoCrAlY构成，采用等离子喷涂技术制备。镍基合金涂层通过形成Al_2O_3层而对高温耐热合金形成保护，此种涂层的弱点也是由于Al_2O_3层的形成而使陶瓷涂层与金属涂层之间的结合力减弱，甚至导致陶瓷涂层的剥落。引进铂能够增大Al_2O_3层的结合力，提高

涂层的抗氧化和耐腐蚀性能。

关于铂或贵金属改进型涂层的想法最早由 Cape 在 1961 年提出，20 世纪 60 年代末 Lehnert 等人获得了一系列关于铂族金属应用于高温合金铝化物涂层的专利。70 年代开始德国科学家对铂铝涂层进行了比较系统和深入的研究，至 80 年代已在军用发动机上实用化，使用铂铝涂层后军用发动机的性能得到显著提高。70 年代初，铂铝化合物作为高温部件的抗氧化和抗热气体腐蚀涂层单独使用，而不与隔热陶瓷涂层结合使用。

铂铝涂层的制备一般采用电镀、熔盐镀或物理气相沉积等技术方法在高温合金表面沉积 5 ~ 10 μm 的铂层，然后用粉末包埋法或料浆法渗铝，也可采用化学气相沉积技术渗铝。

铂铝涂层的主要应用是作为燃气涡轮发动机叶片保护涂层。提高燃气涡轮发动机效率的方法之一是增加涡轮进气温度，但由于涡轮机恶劣的服役环境，提高温度后原有的铝化合物涂层已不能满足使用要求。在铝化合物基础上添加铂所形成铂铝涂层具有更优良的抗氧化和耐腐蚀性能，延长了涡轮叶片的使用寿命，并已实用化。

2) 铂铝化合物涂层的性能　与单纯的铝化物涂层相比，加入铂的铝化物涂层具有更优良的抗氧化和耐腐蚀性能。在氧化过程中，铂和铝均向涂层内部扩散，使涂层变厚，并明显提高保护层与基体的结合力，延长了涂层在氧化气氛中的使用寿命。单纯的铝化物涂层由于氧化膜的开裂脱落而使涂层寿命降低。据报道，铂铝涂层与无铂的铝化物涂层相比，IN－738LC 叶片的服役时间从 2 900 h 延长到了 27 500 h。图 12.15-6 显示，铂的加入提高了涂层的抗氧化性能。

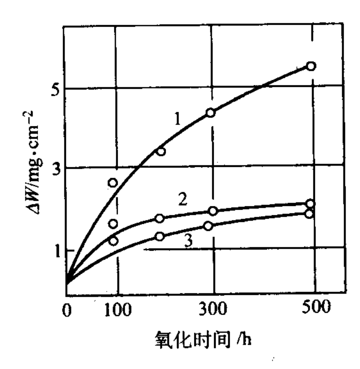


图 12.15-6　铂铝及铝化物涂层在 1 000℃下的氧化动力学曲线
1—M38G 合金；2—铝化物涂层；3—铂铝涂层

在热腐蚀环境中，铂改性铝化物涂层的效果也是非常明显的。在高温熔盐腐蚀过程中，涂层中的铂向内扩散，固溶到 NiAl 相中，有利于涂层抗腐蚀能力的提高。

3.3　PVD 制备的贵金属涂层

PVD 包括真空蒸发沉积、溅射沉积和离子镀等。PVD 技术的优点是可以获得比其他方法更纯净的表面涂层，对于脆性贵金属及合金可以获得质量好的涂层。PVD 技术在装璜、首饰、手表、钢笔、玻璃等工业，尤其是电子工业中得到广泛应用。但该技术所需设备投资较大，只有大批量生产才能显出其优越性和经济性。PVD 技术过程、特点及在制备贵金属涂层方面的应用举例见表 12.15-25。

表 12.15-25　PVD 技术过程、特点及应用

PVD 类型	技术过程与特点	应用举例
真空蒸发	源材料加热后被汽化或升华，蒸气粒子（由单原子、双原子或多原子的分子组成）不断沉积在基体表面上。真空蒸发沉积速率可达 0.1 μm/s合金涂层的成分和厚度可以预测和控制	主要应用于金、银、钯及其合金涂层的制备。蒸发或溅射法在硅片上沉积的铂、钯可制作红外传感器，并已用于 CCD 摄像机
溅射沉积	溅射可分为普通二极溅射和磁控溅射等类型。二极溅射的特点是溅射表面积大，膜厚均匀，沉积材料广泛（几乎所有金属、合金以及无机物等都可沉积），缺点是沉积速率很低；磁控溅射沉积速率高，可与蒸发沉积相比。基体温升低，扩大了基体材料的选择范围。膜厚均匀性可达 ± 2%，沉积参数稳定，可进行自动化连续生产	铂溅射到陶瓷片或难熔金属薄片上可制作玻璃工业和炼钢工业用的氧传感器敏感元件；铂溅射到聚碳酸盐上可制作激光影视盘，数据储存期长达 10 年；射频溅射的 Pt－80Co 薄膜具有很大的矫顽力及剩磁；用 RF 磁控溅射法在碳－碳复合材料上沉积铱涂层可使部件工作温度提高至 2 550 K；硅片上溅射沉积金作导电层用于半导体工业和通信技术中
离子镀	离子镀是较新的物理气相沉积法。它是将欲喷涂的材料加热到熔融或接近熔融状态后，随着等离子体流高速冲击到基体表面形成包复层。其特点是等离子喷枪的喷嘴可稳定地维持高达几千甚至上万度的高温，涂层特别致密，同基体的结合力强	可进行几乎所有材料包括贵金属及其合金的喷涂。如银喷涂在玻璃上可用于太阳能装置

编写：胡昌义（昆明贵金属研究所）

第16章 贵金属药物及医用材料

1 贵金属药物

贵金属除具有独特和卓越的物理化学性质外，还有一些特殊的生物作用，特别是它们的化合物在某些疾病的治疗中具有重要的应用价值。虽然人类使用贵金属治疗疾病已有几千年的历史，但只是到了20世纪才有突破性的进展。例如，1927年法国医生开始采用金的化合物治疗类风湿性关节炎，20世纪60年代研制出抗菌抗病毒的磺胺嘧啶银，1978年顺铂作为治疗癌症的第一个无机化合物在美国批准上市。尽管20个世纪出现和使用过许多含金、银、铂、锇的药物，但由于活性不高、毒性大或者有更好的新药出现，大部分在临床应用过程中被逐渐淘汰。目前列人美国、欧洲和我国最新版的药典中贵金属药物很少，只有磺胺嘧啶银、金诺芬、顺铂、卡铂和奥沙利铂。磺胺嘧啶银是治疗烧伤，防止感染的主要药物之一；金诺芬作为一个能有效改善病情、阻滞关节炎发展的抗类风湿关节炎药物，已在美国、欧洲等国家列入非处方药物范畴而广泛使用，金诺芬也已成为我国的基本药物，列入公费医疗药物的目录中；铂类药物是世界公认的最好的抗癌药物之一，年销售额已达10亿美元以上，在临床使用的联合化疗方案中85%以上的配方是以铂类抗癌药为主或有铂类抗癌药物参与；顺铂、卡铂和奥沙利铂是治疗常见癌症的金属药物。目前，天然药物是药物研发的主要方向，但金属药物特别是贵金属药物，由于其作用机制独特，在某些人类重大疾病如类风湿关节炎、癌症等的治疗中往往有预想不到的疗效，是现在药物研究的热点之一，相信不久的将来会出现疗效更好的贵金属新药。

1.1 磺胺嘧啶银（Silver Sulfadiazine）

化学名：*N*－2－嘧啶基－4－氨基苯磺酰胺银盐；分子式：$C_{10}H_9AgN_4O_2S$；相对分子质量：357.14；元素组成：C 33.60%，H 2.52%，Ag 30.2%，N 15.68%，O 8.96%，S 8.98%。

结构式：H₂N—⟨苯环⟩—S(=O)(=O)—N(Ag)—⟨嘧啶环⟩

合成：由磺胺嘧啶钠与银盐反应制得。

性状：白色或类白色粉末，不溶于水、乙醇、乙醚、氯仿等普通有机溶剂中。遇光或遇热逐渐变成黄棕色至灰黑色，系银盐被还原的结果。

药理作用机制：为磺胺类抗菌药，对绿脓杆菌有很强的抑制作用。保持了磺胺嘧啶及硝酸银二者的抗菌活性，能有效控制感染，促使创伤面干燥、结痂并促使愈合。

适应症：用于治疗烧伤和烫伤。

使用形式：①外用软膏剂；②外用2%混悬液；③外用粉末。

1.2 金诺芬（Auranofin）

化学名：2，3，4，5－四－*O*－乙酰基－1－硫代－β－右旋－吡喃葡萄糖－*S*－（三乙基膦）金；分子式：$C_{20}H_{34}AuO_9PS$；相对分子质量：678.49；元素组成：C 35.41%，H 5.05%，Au 29.03%，O 21.22%，P 4.57，S 4.73%。

结构式：（吡喃糖环，取代基 RO、OR、RO、OR，1位 S—Au—$P(C_2H_5)_3$）　R=$COCH_3$

合成：由1－硫代－β－D－吡喃葡萄糖与三乙基膦氯化金反应制得。

性状：白色结晶粉末，熔点112～115℃，不溶于水，对光和热不稳定。口服给药对大鼠的LD_{50}（半致死剂量）为265 mg/kg。

药理作用机制：具有一定的抗炎作用，能阻滞炎症的发展，改善病情。

适应症：成人典型或肯定的活动性类风湿关节炎。

主要不良反应：①常见有腹泻、稀便，偶伴腹痛、恶心或其他胃肠道不适；②另有皮疹、瘙痒、结膜炎等症状。

使用形式：①口服片剂；②口服胶囊。

1.3 顺铂（Cisplatin）

化学名：顺式—二氯二氨合铂；分子式：$H_6Cl_2N_2Pt$；相对分子质量：300.5；元素组成：C 23.65%，H 2.02%，N 9.34%，Pt 65.02%。

结构式：$(H_3N)_2PtCl_2$（顺式：H₃N、H₃N 与 Cl、Cl 分别位于 Pt 同侧）

合成：由氯亚铂酸钾与氯化铵、氨水络合制得。

性状：黄色晶状粉末，熔点270℃（分解），溶于*N*，*N*－二甲甲酰胺中，在普通有机溶剂如乙醇、乙醚、丙酮中不溶。微溶于水，在25℃下的溶解度为2.53 mg/mL。在水溶液中会逐渐变成反式和水解。腹腔给药对豚鼠的LD_{50}为9.7 mg/kg。

药理作用机制：与癌细胞的DNA结合，产生链内和链间交联，从而破坏DNA的结构和功能，阻止再复制，为细胞周期非特异性药物。顺铂为广谱抗癌药，可单独使用，也可与其他抗癌药联用或配合手术及放疗应用，提高疗效和扩大适应症。

适应症：主要用于睾丸肿瘤、卵巢癌、头颈部癌、肺癌、胃癌、鼻咽癌等恶性肿瘤的化疗。

主要毒副作用：①消化道反应；②肾毒性；③骨髓抑制；④耳神经毒性。

临床使用形式：①注射用粉针；②注射液。

1.4 卡铂（Carboplatin）

化学名：顺式－1，1－环丁烷二羧酸根二氨合铂；分子式：$C_6H_{12}N_2O_4Pt$；相对分子质量：371.25；元素组成：C 19.41%，H 3.26%，N 7.55%，O 17.24%，Pt 52.55%。

结构式：$(H_3N)_2Pt$ 与两个 O—C(=O) 连接至环丁烷同一碳原子

合成：由顺铂与硝酸银、1，1－环丁烷二羧酸钾反应制得。

性状：白色晶状粉末，不溶于乙醇、乙醚、丙酮等普通有机溶剂中，25℃下在水中的溶解度为17.5 mg/mL，其水溶

液见光分解，腹腔给药对大鼠的LD_{50}为150 mg/kg。

药理作用机制：与顺铂类似，为细胞周期非特异性抗癌药，直接作用于癌细胞的DNA，产生链内和链间交联，从而破坏DNA的结构和功能，抑制肿瘤生长。与其他抗癌药联用或配合手术及放疗应用可提高疗效。

适应症：主要用于卵巢癌、肺癌、头颈部鳞癌、食管癌、膀胱癌等恶性肿瘤的化疗。

主要毒副作用：骨髓抑制，表现为白细胞和血小板减少。

临床使用形式：①注射用粉针；②注射液。

1.5 奥沙利铂（Oxaliplatin）

化学名：草酸根－反式－（1*R*，2*R*）－1，2－环已烷二胺合铂；分子式：$C_8H_{14}N_2O_4Pt$；相对分子质量：397.29；元素组成：C 24.19%，H 3.55%，N 7.05%，O 16.11%，Pt 49.10%。

结构式：

合成：由二硝酸根－1，2－环已烷二胺合铂与草酸钾反应制得。

性状：白色三角片状结晶，有光学活性，不溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂中，25℃在水中的溶解度为7.9 mg/mL。

药理作用机制：与顺铂、卡铂类似，作用于癌细胞的DNA，产生链间和链内交联，同时载体的环已烷基团嵌入DNA分子内，从而破坏DNA的结构和功能，抑制肿瘤的生成。为细胞周期非特异性抗癌药。

适应症：与5－氟脲嘧啶、叶酸和依立替康联用治疗直肠癌和结肠癌。

主要毒副作用：①神经毒性；②骨髓抑制。

临床使用形式：①注射用粉针；②注射液。

2 贵金属医用材料

贵金属及其合金具有高化学稳定性、良好的生物相容性和适当的力学性能，使其成为一类重要的医用材料，如贵金属牙科材料、生体植入材料或种植材料、针疗用针材料、公共卫生用抗菌杀菌材料、生物传感器材料以及疾病诊断医学材料等。

2.1 贵金属牙科材料

贵金属是人类最早使用的，也是目前最重要的牙科材料。金作为牙科修复材料已有2000多年的历史，早在公元前7世纪古意大利人就用金丝固定牙齿。1530年莱比锡出版的第一部牙科学专著中推荐用金箔填补牙洞。可以认为，金是贵金属中用作牙科材料的第一种金属，其后曾经用其他各种材料制作假牙，但由于贵金属及其合金材料独特的抗腐蚀性、无毒性、良好的生物相容性以及适当的力学性能，作为牙科合金再次受到关注。1900年初开发了失蜡铸造，100多年来熔模技术一直用于牙科零部件的制备，使牙科用金及其合金得到快速发展。1979年西方国家用于牙科的黄金量达87t；1994年牙科用金和钯分别占其总耗量的3%和29%，且随着生活水平的提高，牙科用贵金属将占更大比重。

牙科材料按其功能可分为填充材料和修复材料两类。牙科填充治疗一半以上采用银汞齐合金，主要是Ag－Cu－Sn合金添加适量（约3%）Hg。牙科小孔填充也可采用纯金箔、金粉或金薄膜。根据修复的类型，牙科修复材料可以分为齿冠齿桥合金、烤瓷合金、矫形合金、植入合金、焊料合金等。按照合金的形态，贵金属牙科材料又可分为铸造合金、变形合金和汞齐用合金等种类，其中，汞齐用合金和铸造合金是主要的两大类贵金属牙科材料。

2.1.1 牙科汞齐用合金

牙科汞齐是一类重要的牙科填充材料，用于修补牙齿损坏失去的部分，由含Ag合金颗粒与液态Hg研磨加工而成。加工后的合金混合物在几分钟内保持塑性，填入牙齿空腔后通过扩散反应，液态Hg形成固态Hg化合物，如Ag_2Hg_3、Sn_7Hg而成型。典型的牙科汞齐合金含40%～50% Hg，20%～35%Ag，12%～15% Sn，2%～15%Cu，＜1%Zn，是一种金属基复合材料，由金属间化合物γ（Ag_3Sn）相和γ_1（Ag_2Hg_3）相与少量γ_2（Sn_7Hg）相或η'（Cu_6Sn_5）相组成。牙科汞齐用银合金，按其中铜含量高低不同分为低铜合金和高铜合金两类，前者于19世纪后期得到应用，后者在20世纪60年代开始使用。按银含量多少，合金还可分为汞齐用高银和低银合金两类。在汞齐合金中通常加入锌作为脱氧剂。牙科汞齐用合金的成分范围列于表12.16-1。在临床治疗中，牙科汞齐用合金主要有形状不规则的颗粒和球形颗粒两种基本形式，前者采用车削法制备，颗粒长度20～120 μm，宽度10～70 μm，厚度10～35 μm；后者用雾化法制备，平均粒径＜30 μm。

表12.16-1 牙科汞齐用合金的成分范围 %

Ag	Sn	Cu	Zn
69～70	26～27	3.5～4.0	0.5～1.0
70～71	25～26	2.5～3.0	1.0～1.5
69～70	25～26	3.5～4.0	—
69～70	25～26	2.0～3.0	1.0～2.0
69～70	18～20	11～12	—
59～60	27～28	12～14	—

（1）牙科汞齐用低铜合金

牙科汞齐用低铜合金是一种传统合金，含66%～73% Ag，25%～29%Sn，＜6%Cu，还可以含＜2%Zn（表12.16-2），在结构上主要是Ag－Sn系γ相（Ag_3Sn）和Cu－Sn系ε相（Cu_3Sn）的混合物。制备牙科汞齐时，合金与汞发生式（12.16-1）所示汞齐化反应。当Ag－Sn合金与Hg发生反应时Ag_3Sn具有良好的物理性能，在汞齐硬化过程中，生成γ_1（Ag_2Hg_3）相和γ_2（Sn_7Hg）相。在所有反应相消耗尽以前形成一个连续网状结构，Ag－Sn颗粒嵌镶在反应产物与Hg基体，主要是γ_1相上。低铜合金易于腐蚀，这是由于汞齐合金中的γ_2相按式（12.16-2）被氯化物侵蚀，其结果使合金的力学性能特别是抗拉强度降低；由腐蚀过程释放的Hg与合金中未反应的γ相发生反应，生成（$\gamma_1+\gamma_2$），引起附加尺寸变化，在边缘产生无支撑的汞齐合金，易于在张力下断裂。目前这种传统的汞齐用合金仍在使用，但其用量逐年减少。

$$Ag_3Sn + Hg \longrightarrow Ag_2Hg_3 + Sn_7Hg + Ag_3Sn \quad (12.16\text{-}1)$$

$$Sn_7Hg + O_2 + H_2O + Cl^- \longrightarrow Sn_4(OH)_6Cl_2 + Hg \quad (12.16\text{-}2)$$

表12.16-2 汞齐用低铜合金的成分 %

序号	Ag	Sn	Cu	Zn
1	75	24.6	0.1	0.3
2	72	26.0	1.0	1.0
3	72.8	26.2	2.4	1.0
4	69	26.6	3.5	0.9
5	68	26.0	5.1	0.9

(2) 牙科汞齐用高铜合金

牙科汞齐用高铜合金中铜含量一般>10%，铜以Ag:Cu共晶或Cu_3Sn化合物形式存在。高铜合金有两种，第一种是以两份传统的低铜合金车削与一份相应于Ag-Cu系共晶成分（72%Ag和28%Cu）的球形合金粒的机械混合物，总Cu含量为13%（在一些汞齐用合金中Cu含量可高达30%），这种汞齐用合金称为混合型汞齐合金，结构上是Ag/Sn和Cu/Sn相的机械混合物。第二种是将高铜合金的各组分一起熔化，产生的单一成分合金。根据合金所含有的组元数，高铜合金可分为三元合金和四元合金，或者单成分合金。高铜合金中由于Sn首先与Cu发生反应而不与Hg反应，γ_2相少，或许不存在。但如果Hg含量高出一个临界值（35%~60%），一些高铜合金中也有γ_2相生成。在混合型合金汞齐化时，Cu和Sn发生式（12.16-3）所示反应，由于多数参加反应的Cu存在于Ag-Cu球形颗粒中，Cu_6Sn_5在颗粒的外表面生成。在单成分系统中按式（12.16-4）也生成Cu_6Sn_5。在高铜合金中γ_2相少，甚至没有，使边缘的整体性得到改善。

$$6Cu + 5Sn \longrightarrow Cu_6Sn_5 \qquad (12.16\text{-}3)$$

$$2Cu_3Sn + 3Sn \longrightarrow Cu_6Sn_5 \qquad (12.16\text{-}4)$$

有些汞齐用合金是高铜合金的混合物，粉末的化学成分和物理形态可以变化。牙科汞齐用高铜合金的成分列于表12.16-3。

表12.16-3　汞齐用高铜合金的成分　%

序号	Ag	Sn	Cu	Zn
1	69.8	20.0	9.7	0.5
2	69.3	18.1	11.6	1.0
3	69.8	16.2	13.5	0.5
4	62.0	18.5	18.5	1.0
5	63.5	16.9	19.5	0.2
6	59.5	27.6	12.2	0
7	60.0	22.0	13.0	(5.0In)
8	49.5	30.0	20.0	(0.5Pd)
9	41.0	32.5	26.5	0
10	40.0	31.2	28.8	0

(3) 牙科汞齐合金使用中需注意的问题

1) 控制汞齐合金的尺寸变化　牙科汞齐合金在固化过程中有尺寸变化，这是由Ag和Sn溶解于Hg中，以及γ_1相生长引起收缩所致。如果存在足够量的Hg形成塑性基体，γ_1相晶体与其紧密接触，有可能发生膨胀。然而，如果Hg量不足，形成γ_1相刚性基体，γ_1相生长，反应继续进行而不出现膨胀。大粒度的低铜汞齐合金通常有一定膨胀；高铜汞齐合金往往先收缩后膨胀，或仅有少量收缩，行为比较复杂；良好混合的汞齐合金通常只有很少量的收缩，典型的尺寸变化范围是5~15 μm/cm。对牙科汞齐合金必须控制尺寸变化，以避免过度的边缘渗漏。牙科汞齐合金已建立了一些标准，规定了合金的尺寸变化、抗压强度（CS），以及静态载荷下的蠕变等性能。美国牙科医生协会制定的标准中规定，直径为4 mm的圆柱体牙科合金试样，在37℃混合终止后，从5 min到24 h内的尺寸变化量为±20 μm/cm。

2) 控制汞齐合金中残余汞的含量　残余的汞明显影响汞齐合金的力学性能。含汞量>60%的合金，含汞量每增加1%，抗压强度（CS）下降1%；合金的孔隙度每增加1%，抗压强度（CS）也下降1%。所有牙科汞齐合金都是脆性材料，抗拉强度值一般是15% CS。汞齐合金的断裂韧度（K_{1C}）一般<1 MPa·m$^{1/2}$。

3) 防止汞齐合金边缘断裂　牙科汞齐合金最严重的临床失效是边缘断裂，其主要原因是合金的蠕变和腐蚀。蠕变随γ_1相晶粒尺寸而增加。低铜汞齐合金的应变（ε）与时间（t）的关系如式（12.16-5）所示，B值的范围为0.5~1。高铜汞齐合金的蠕变至少比低铜汞齐合金的蠕变上限值3%低1个数量级，这与γ_1相网中存在Cu_6Sn_5有关。

$$E = C + At^B \qquad (12.16\text{-}5)$$

4) 减少汞齐合金释放出的Hg量　对汞齐合金在各种人造唾液中腐蚀行为的研究表明，汞齐合金在无腐蚀状态下会释放出Hg，在较短时间内为每天4~20 μg；在较长时间内释放的Hg量较低。尽管如此，在牙科汞齐合金中减少甚至不用汞的努力一直在进行着。Greener在1979年就曾经建议添加Ni以达到减少Hg的目的，也有研究者试图用Ga代替Hg，生产能在口腔温度下固化的合金。

5) 防止汞齐合金变色　汞齐合金在使用中由于环境和口腔中存在S而生成Sn_2S_3使其变色，在合金中添加Pd可以改善其抗硫化性，防止变色。

(4) 商品化的牙科汞齐用合金

商品化的牙科汞齐用合金列于表12.16-4。

表12.16-4　汞齐用合金的成分　%

类型	Ag	Sn	Cu	Zn
HCSS	41.2	30.2	28.3	—
HCSS	69.4	27.8	13.0	—
HCSL	43.0	29.0	25.0	0.3
HCB	69.7	17.7	12.0	0.9
LCS	72.0	26.0	1.5	0.5
LCL	70.9	25.8	2.4	1.0

注：HCSS为高铜单成分球形颗粒；HCSL为高铜单成分车削；HCB为高铜混合型颗粒；LCS为低铜球形颗粒；LCL为低铜车削。

(5) 我国牙科汞齐合金专利

1069879 牙体充填镓合金材料。

1068264 一种牙科汞齐合金粉及制备方法。

1457759 具有降低起始汞蒸气释放速率的、可汞齐化的补牙合金粉末。

2.1.2　牙科铸造合金

铸造合金是牙科合金中用量最大的一种金属材料，在临床上主要用于牙科修复，如作为镶嵌体修补牙齿脱落的部分、作为支撑人造牙齿基础的齿桥，或支撑全口假牙的齿板等。

(1) 通用牙科铸造合金

牙科铸造合金，按其铸造温度，分为高温铸造合金（熔点T_m>1 100℃）、中温铸造合金（T_m>500~1 100℃）和低温铸造合金（T_m<500℃）。按合金的主要组成元素，分为贵金属铸造合金和非贵金属铸造合金2类。Bego，Degussa，Ugdo，Williams，Jelenko等世界著名的牙科材料公司开发了系列Au-，Pd-牙科铸造合金，满足了牙科治疗的需要。20世纪后半期以来贵金属/陶瓷和贵金属/聚合物牙齿单元铸造和冲压框架的开发成功，使其迅速进入市场。Au-Ag-Cu合金是标准的牙科铸造合金，熔化温度为850~1 000℃。近十多年来在改善Au-Ag-Cu合金性能方面开展了以下工作：为了提高合金的耐腐蚀性和抗晦暗性及物理性能，发展了Au-Ag-Cu-PGM系合金（PGM-铂族金属）；为了得到适当的硬度和熔点，可用Ag、Pd、Pt、Cu、Sn、In、Zn、Ga等作为添加元素；为了细化晶粒改善力学性能，在Au基合金

中可添加Ir、Ru、Pt、Ta、Fe，在Pd基合金中可添加Ru、Ge；添加4%~6%Cu，5%~7%Ga的Pd-30Ag合金具有最好的耐腐蚀性。牙科铸造金合金的成分范围如表12.16-5所示。

表12.16-5 Au-Ag-Cu牙科铸造合金的成分范围

颜色	类型	成分/%					
		Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn
黄色	软金	79~92.5	3~12	2~4.5	<0.5	<0.5	<0.5
黄色	中等硬度金	75~78	12~14.5	7~10	1~4	<1	0.5
黄色	硬金	62~78	8~26	8~11	2~4	<3	1
黄色	—	60~71.5	4.5~20	11~16	<5	<8.5	1~2
白色	硬金	65~70	7~12	6~10	10~12	<4	1~2
黄白色	—	60~65	10~15	9~12	6~10	4~8	1~2
白色	—	28~30	25~30	20~25	15~20	3~7	0.5~1.7

贵金属牙科铸造合金可按成色（开金）分类。早年美国牙科联合会（ADA）标准要求牙科合金中Au+PGM≥75%。1968年以后由于金价上涨，美国和日本的牙科用金量急剧下降，这一阶段主要进行了降低牙科用Au量至50%的研究，以及Au含量仅为10%的白色Ag基、Pd基牙科铸造及烤瓷合金研究。从1979年起，Pd基合金得到很快发展，世界牙科用Pd量从1980年的18.4t增加到1997年的42t。此后，由于Pd价攀升，牙科用Pd量逐年下降，形成了Au基合金、Pd基合金及非贵金属合金三足鼎立的局面。ADA标准（美国牙科医生学会5号标准）按合金的硬度将贵金属铸造合金分为4类，列于表12.16-6。典型的牙科铸造合金列于表12.16-7。

表12.16-6 美国牙科铸造合金的成分及性能

类型	Au+PGM最小含量/%	硬度HV		抗拉强度(硬态)/MPa	伸长率/%		熔点/℃
		固溶	时效		软态	硬态	
Ⅰ	83	50	90	—	—	—	927
Ⅱ	78	—	120	—	—	—	899
Ⅲ	78	—	150	—	—	—	899
Ⅳ	75	150	—	6 223	10	2	871

表12.16-7 典型的牙科铸造合金

序号	贵金属含量/%				铸造温度/℃	熔化温度/℃	密度/g·cm^{-3}	硬度HV	抗张强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
	Au	Pt	Pd	Ag							
1	83	—	1.0	10.0	1 015	945~960	16.6	Q80	Q345	Q103	Q35
2	77	—	1.0	14.0	1 025	925~960	15.9	Q101	Q400	Q186	Q38
3	74.5	—	3.5	11.0	1 030	930~960	15.5	Q121/H182	Q434/H531	Q207/H276	Q39/H19
4	66.0	—	4.0	20.0	1 030	925~950	14.7	Q132/H182	Q441/H662	Q283/H524	Q39/H17
5	62.0	—	3.0	25.0	1 020	880~950	14.3	Q145/H210	Q490/H662	Q290/H483	Q35/H15
6	60.0	—	4.0	27.0	1 020	915~965	14.2	Q113/H193	Q407/H593	Q203/H358	Q34/H11
7	58.0	—	3.5	27.0	1 020	915~965	14.0	Q143/H210	Q427/H621	Q290/H552	Q28/H10
8	55.0	—	5.0	28.5	1 010	880~945	13.7	Q165/H225	Q517/H703	Q324/H586	Q34/H13
9	50.0	—	4.0	35.0	980	860~910	13.2	Q136/H236	Q496/H690	Q303/H579	Q35/H10
10	46.0	—	6.0	39.5	980	845~915	12.8	Q138/H231	Q448/H690	Q241/H586	Q30/H13
11	20.0	—	20.0	38.0	1 150	820~1 020	11.9	150	552	252	8
12	2，0	—	27.0	61.0	1 120	960~1 055	10.8	Q165/H170	Q586/H620	Q241/H448	Q10/H10
13	—	—	25.0	70.0	1 175	1 020~1 100	10.6	Q143/H154	Q434/H469	Q262/H324	Q/H8
14	69.0	3.0	3.5	12.5	1 030	920~945	15.2	Q149/H264	Q490/H776	Q276/H493	Q35/H7
15	66.5	—	3.5	14.5	1 020	890~915	14.5	Q165/H237	Q455/H765	Q296/H603	Q34/H4
16	60.0	—	4.0	22.0	970	890~905	14.1	Q149/H248	Q383/H883	Q300/H672	Q34/H3
17	56.0	—	4.0	25.0	980	870~930	13.6	Q186/H254	Q503/H745	Q372/H720	Q38/H2.5
18	42.0	—	9.0	26.0	980	845~970	12.6	Q193/H292	Q586/H883	Q448/H841	Q18/H3
19	15.0	—	25.0	45.0	1 120	930~1 020	11.3	Q180/H270	Q576/H696	Q434/H586	Q10/H6
20	3.0	—	30.0	50.0	1 100	965~1 030	10.5	Q170/H225	Q607/H862	Q427/H724	Q20/H4.5

注：1，2为软和中等硬度镶嵌材料和齿冠材料；3~13为硬镶嵌材料、齿冠和固定齿桥材料；14~20为超硬镶嵌材料、薄齿冠、固定齿桥和部分假牙；Q为淬火或软化态；H为硬化态。

我国贵金属牙科铸造合金标准（GB/T 17168—1997）规定，合金的化学成分中非贵金属总量（包括Cu、Sn、Zn、Co、Cr等）≤75%，贵金属总量（包括Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru）≥25%，有害杂质Ni≤0.01%，Cd≤0.02%，Be≤0.02%。贵金属含量的偏差应控制在±0.5%以内。按照合金的力学性能，牙科铸造合金也分为4类，其主要性能列于表12.16-8。

牙科材料必须对人体无毒、无组织刺激性，与人体有良好的生物相容性，良好的耐腐蚀性和抗晦暗性，适当的物理力学性能，以及美观。贵金属牙科合金的细胞毒性列于表12.16-9。

(2) 国内外牙科铸造合金产品

1) 我国的牙科铸造合金　近年来国内开发了对肌体无毒

性，无刺激性的牙科用Au－Pd（25Au－14Pd－50Ag－10Cu）和Ag－Pd（60Ag－24Pd－16Cu）合金，用于固定的部分假牙。根据国内标准测试了材料的细胞毒性、溶血作用、对黏液膜的刺激性等性能，其力学性能如表12.16－10所列。

表12.16-8　我国牙科铸造合金的主要性能

类型	规定非比例伸长应力/MPa			伸长率/%	
	软态		硬态	软态	硬态
	min	max	min	min	min
Ⅰ	80	180	—	—	—
Ⅱ	180	240	—	—	—
Ⅲ	240	—	—	—	—
Ⅳ	300	—	450	10	3

表12.16-9　贵金属牙科合金的细胞毒性

合金	口腔内变色②	细胞毒性①	组织刺激性②
Au11Ag9Cu3Sn2Zn	-	0.91～1.11	-
Ag20Au20Pd5Cu3Sn2Zn	-	0.77～1.21	-
Ag26Cu3Sn1Zn	＋＋	0.03～0.63	＋＋
Ag15Sn5Cu5Zn2Al	-	0.65～1.12	-
Hg35Ag13Sn2Cu	-	0.61～1.12	-
Ti5Pd	-	0.82～1.32	-
对比材料Al2O3	-	0.92～1.09	-

①数值越低毒性越大，对比实验值平均为1.00。

②－，＋分别表示弱和强的程度。

表12.16-10　Au－Pd和Ag－Pd合金的力学性能

合金	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	显微硬度HV
Au－Pd	341	260	13.8	167
Ag－Pd	349	257	12.2	123
标准	—	240	12	—

2）国外的牙科铸造合金

①常用的牙科铸造合金　在牙科领域，首批用于全金属齿冠、齿桥的金合金产生于熔模铸造的首饰用开金合金，其成分和性能列于表12.16-11。

表12.16-11　全金属齿冠齿桥用金合金

注册名称	成分/%							熔化间隙/℃	硬度HV（硬态）	屈服强度（硬态）/MPa
	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn	其他			
Degulor M	70.0	13.5	2.0	4.4	8.8	1.2	Ir	900～970	235	620
Degulor NF Ⅳ	71.0	10.0	2.0	12.9	0	4.0	Ir	1 000～1 100	230	590
Heraeus	70.0	13.4	1.0	7.5	7.6	0.5	Ir	930～990	295	730
Elephant	70.0	13.4	2.0	4.5	9.0	1.0	Sn，Ir	900～975	240	650
Elephant	68.0	21.4	6.0	1.0	0	3.4	Sn，Ir	1 000～1 070	250	630

②Au－Ag－Pd和Ag－Pd系牙科铸造合金　为了对机体无毒性，且不掉色，牙科金合金一般含Au＞50%，取决于Cu/Ag比为65%～78%。为了降低成本，低开金合金，如（30～50）Au－（20～50）Cu－（5～15）Ag－（1.5～15）Pd－4Pt－Re等也得到很快发展。为了减少金的用量和改善银的抗硫化性能，开发了Au－Ag－Pd系和Ag－Pd系合金，在日本已标准化（JIS T6105，T6106）。Ag－Pd合金可分为Ag－Pd－In合金，如（48～67）Ag－（10～25）Pd－4CuO－（16～20）In－（0～5）其他金属和Ag－Pd－Cu合，（如（55～58）Ag－（25～29）Pd－（8～18）Cu－（0～8）其他金属2类，其代表性组成列于表12.16-12。T 6105标准的要点列于表12.16-13。此外，日本标准JIS T6108还以牙科用Ag合金的熔点、抗拉强度、延展性及抗晦暗性等指标进行分类。

表12.16-12　Ag-Pd系牙科合金的组成

合金	成分/%				
	Ag	Pd	Cu	In	其他金属
Ag－Pd－In	48～67	10～25	0～4	16～20	0～5
Ag－Pd－Cu	55～58	25～29	8～18	—	0～8

表12.16-13　T 6105标准的要点

型号	熔点/℃	抗拉强度/MPa	伸长率/%	用途	颜色
1	＜650	—	—	镶嵌	JIS标准色Z8721
2	＞750	＞300	2	棒、柱、齿冠、板	少于10YR 7/6

③俄罗斯的牙科铸造合金　俄罗斯Supermetal公司和Moscow Medical Dentistry Institute开发了一系列贵金属含量高的牙科合金，Au＋PGM为75%～98%，不含Cd、Ni、Be等对口腔有刺激性的元素，抗腐蚀性和生物惰性良好，符合ISO标准。其主要合金如下。

（ⅰ）Super－TZ　热强化的耐磨合金，可冲压或铸造成齿冠和带有聚合物涂层的桥状镶面。

（ⅱ）Super－KM　淡黄色，用作铸造假牙、镶嵌体、半齿冠、齿桥等，多带有陶瓷涂层。

（ⅲ）Superpal　Pd基合金，银灰色，60Pd－10Au－15Sn－15Cu，与陶瓷和聚合物涂层结合良好。

上述合金的主要性能列于表12.16-14。

表12.16-14　Supermetal牙科合金的主要性能

型号	熔点/℃	贵金属含量/%	密度/$g\cdot cm^{-3}$	硬度HV		线胀系数（20～600℃）/$10^{-6}K^{-1}$	屈服强度/MPa	伸长率/%
				铸态	热处理			
Super－TZ	950	75(Au)	15.5	300～1 450	2 000～2 200	19.7～20.3	250	20～25
Super－KM	1 117	98		1 650	—	14.1	250	15
Superpal	1 125	70	10.7	3 600	—	13.5～14.5	750	2

2.1.3　牙科用贵金属丝材

制作牙科钩子要求具有良好韧性和弹性、易于加工弯曲和焊接，并具有良好的化学稳定性、可用于口腔的合金丝。常用的贵金属合金丝材的主要成分列于表12.16-15。可以看出，大多数合金含Au量＜65%，含Au少的合金一般含有较多Pd和Ag。

表12.16-15　贵金属牙科丝材的主要成分

合金	成分/%							颜色
	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Ni	Zn	
1	25～30	40～50	25～30	—	—	—	—	白色
2	54～60	14～18	1～8	7～11	11～14	＜1	＜2	白色
3	45～60	8～12	20～25	5～8	7～12	—	＜1	白色
4	62～64	7～13	＜6	9～16	7～14	＜2	＜1	亮金色
5	64～70	2～7	＜5	9～15	12～18	＜2	＜1	金色
6	56～63	＜5	＜5	14～25	11～18	＜3	＜1	金色
7	10～28	＜25	20～37	6～30	14～21	＜2	＜2	白色
8	—	＜1	42～44	38～41	16～17	＜1	—	白色

2.1.4 牙科用烤瓷合金

1960年发明的烤瓷技术，使陶瓷不足的抗张强度和抗剪强度通过金属得到强化，一直延续至今，成为现代牙科技术的一个重要方面。牙科烤瓷技术是将陶瓷烧成在金属基体上制作牙齿，牙齿的外表面是象釉面一样脆的陶瓷层，但具有合金的强度和耐用性。我国对贵金属牙科烤瓷合金的研究开发起步较晚，有少量合金获得实用。

(1) 对烤瓷合金的性能要求

1) 合金的线胀系数与陶瓷接近（陶瓷的线胀系数为 $14\times10^{-6}\sim15\times10^{-6}/℃$，合金的线胀系数比陶瓷大0.05%），以保持与陶瓷良好的热相容性。

2) 比例极限、弹性模量和屈服强度高。烤瓷合金的框架壁厚约0.2~0.4 mm，提高合金的弹性模量可以减小框架壁厚，使假牙能够精确安装；口腔中的咀嚼力为90~900 N，牙科材料必须具有足够的屈服强度。

3) 抗腐蚀、抗晦暗和抗脱色。

4) 适当的硬度、耐磨损和耐研磨性，以及适当的熔点和抗蠕变性。

5) 生物相容性良好，通常采用Au或Pt，添加Ag、Cu、In、Sn、Zn、Ga等元素。

6) 熔化温度范围适当。合金可用现有的设备铸造，其熔化温度又足够高（t_{max} = 1 300~1 350℃），使合金在陶瓷烧成过程中不致熔化或变形。

7) 陶瓷与金属的粘接良好。当陶瓷在烧成过程中转入玻璃相时，贵金属中所含贱金属（In、Sn）氧化，氧化物在合金表面溶解而使陶瓷与贵金属以化学键结合。

8) 保持黄金的颜色。合金被陶瓷层遮盖，入射光线通过陶瓷层再反射出去。如果合金的表面呈银白色，所有的光，包括蓝光将被完全反射，兰色光通过粉红色的牙龈时产生黑色的轮廓，因此，烤瓷合金需呈黄色。

合金元素对烤瓷合金性能的影响列于表12.16-16。

表 12.16-16 合金元素在金中的作用

元素	含量	强度	颜色	固相线	热膨胀
理想情况	<10	+ + +	-	+ +	-
Pt	<10	+	-	-	-
Pt	<20	+ +	- -	+	- -
Pd	<10	+ +	- - -	+ +	- - -
Ag	<5	-	-	-	+
Fe, Sn, Nb	<1	+ + +	-	-	+
Zn, In	<2	+ + +	-	- -	+ +
Rh	<2	+	+	+	-
Mn	<2	+ +	-	-	+ +
Ta	<2	+	+	+	-

注：+，-表示强弱变化的程度。

由表12.16-16可见，Pt和Pd影响热膨胀、熔化温度范围和颜色；添加Rh和Ta增加了合金的强度和颜色；添加In、Sn、Fe、Mn、Zn增加强度，析出硬化是主要机理。此外，在合金中添加少量Ir和/或Re可细化晶粒。

(2) 牙科烤瓷合金的分类

牙科烤瓷合金分为贵金属合金和非贵金属合金2类，贵金属牙科烤瓷合金又分为高开金合金和Pt-合金、Pd-合金等5类，列于表12.16-17。

1) 高金合金　(80~88) Au-Ag (Cu、Pd、Pt)，具有优良的耐腐蚀性，与陶瓷有良好的相容性，可用熔模铸造，弹性模量低，抗蠕变性能差，常添加少量Sn、In等元素以改善陶瓷和金属的粘接。

2) 金钯银合金　(55~70) Au-(20~30) Pd-(10~15) Ag，在20世纪用来代替高金合金，具有较高的弹性模量，加工过程中尺寸变化小，有足够的抗腐蚀、抗晦暗能力。

3) 金钯合金　50Au-40Pd-其他金属，弹性模量高，抗蠕变性能好，抗腐蚀、抗晦暗，但热膨胀系数与陶瓷相差较大，可以加入<5% Ag以增加热膨胀并改善铸造性能。

4) 钯银合金　(50~60) Pd-(40~50) Ag，较好的抗腐蚀、抗晦暗性能，弹性模量高，抗蠕变性能好，但会引起陶瓷变色。

5) 钯铜合金　(70~80) Pd-15Cu，抗拉强度高，易于熔化和浇注，抗蠕变性能差。

表 12.16-17 贵金属牙科烤瓷合金的分类 %

合金	Au	Pt	Pd	Ag	其他
高金含量合金	70~85	5~16	0~10	—	0~5
中等金含量合金	50	—	25	20	5
中等金含量合金	50	—	35	—	15
低金含量合金	2	—	78	—	20
钯基合金	—	—	60	30	10

(3) 贵金属牙科烤瓷合金

常用的贵金属牙科烤瓷合金的性能和成分列于表12.16-18和表12.16-19。

(4) 国内外烤瓷合金产品

1) Pd-8Sb-6Sn-4Ga-0.2Cu合金　国内开发的Pd-8Sb-6Sn-4Ga-0.2Cu合金是含有 $Ga_{4.5}Pd_{25}Sb_{4.5}$、$In_4Pd_3Sb_2$ 和 Pd_2Sb_2 等金属间化合物的多相结构，其性能列于表12.16-20。

2) 陶瓷镶面用黄色金合金和低熔点通用金合金　开发陶瓷镶面用牙科黄色金合金和低熔点、高膨胀陶瓷是牙科领域金属-陶瓷研究的一个重要内容。最初开发的陶瓷镶面用金合金为75Au-~9Pt或Pd，后来开发了含50%~60% Au的合金，呈淡黄色，用于制作齿冠齿桥。自1990年，Carrara合金系统出现以来，低烧成温度镶面陶瓷允许使用Pt和Pd含量比传统Au-Pt烤瓷合金（≥12%PGM）低的金合金，具有黄金的颜色。上世纪90年代，新一代通用型低熔点、高膨胀金合金在德国逐步占领市场份额，成为传统Au-Pt烤瓷合金的代用品，其线胀系数为 $17\times10^{-6}/℃$。低熔点高膨胀陶瓷的问世促进了通用金合金的开发。新型陶瓷的烧成温度至少低于金合金固相线温度50~100℃，以保持镶面陶瓷烧成过程中金属框架形状的稳定；新型陶瓷在25℃至玻璃转化温度间的线胀系数至少比金合金低 $0.5\times10^{-6}/℃$，以保持金属-陶瓷冷却时而不产生裂纹。1993年Degussa AG（现在的DeguDent GmbH）和Ducera GmbH（现在的Degudent）合资开发了低熔点、高膨胀通用金合金（Degunorm®）和低熔点陶瓷（Duceragold，790℃）。由于该陶瓷烧成温度低，新合金基于已开发的齿冠齿桥合金—Degulor® M，减少了50%铜含量以减少表面铜氧化物层的形成，金属陶瓷体系名为Gojden Gate System，成为10年来最著名的烤瓷合金。合金中添加Rh和/或Ir可细化晶粒，1%Ta提高强度和抗瓷层波纹的能力，Zn是强化元素。1967~1995年用的陶瓷镶面用黄色金合金及低熔点通用金合金的性能分别列于表12.16-21和表12.16-22。

表 12.16-18　贵金属牙科烤瓷合金的性能

序号	贵金属含量/%				铸造温度/℃	熔化温度/℃	密度/g·cm⁻³	硬度 HV	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$
	Au	Pt	Pd	Ag								
1	87.5	10.0	1.0	—	1 260	1 040~1 140	19.2	165	483	414	5	14.7
2	87.5	4.5	6.0	1.0	1 260	1 150~1 175	18.3	182	500	450	5	14.7
3	86.0	10.0	2.0	—	1 260	1 070~1 190	19.2	190	186	517	5	14.7
4	75.0	—	18.0	1.0	1 300	1 085~1 185	17.0	230	620	517	5	14.7
5	69.0	—	18.5	9.0	1 290	1 165~1 250	16.7	210	662	517	6	14.7
6	52.5	—	27.0	16.0	1 315	1 205~1 260	13.8	220	690	552	10	14.7
7	51.5	—	38.5	—	1 345	1 270~1 305	13.5	220	793	572	20	14.1
8	45.0	—	40.0	5.0	1 345	1 135~1 290	13.5	220	793	572	20	14.2
9	35.0	—	57.0	—	1 345	1 130~1 300	13.0	245	814	558	20	14.0
10	—	—	88.0	—	1 345	1 160~1 285	11.0	235	793	572	25	14.2
11	2.0	—	85.0	1.0	1 345	1 105~1 290	11.0	270	862	658	20	14.2
12	2.0	—	79.0	—	1 345	1 135~1 245	11.0	265	690	552	20	14.3
13	2.0	—	76.0	—	1 345	1 105~1 250	10.9	340	1 145	796	20	14.0
14	2.0	—	60.0	26.0	1 370	1 230~1 305	10.7	189	655	462	20	14.7
15	—	—	60.0	28.0	1 370	1 230~1 305	10.7	189	655	462	20	14.8
16	—	—	54.0	38.5	1 315	1 160~1 285	10.7	187	724	462	25	15.3

表 12.16-19　贵金属烤瓷合金的成分

序号	合金成分/%				
	Au	Pt	Pd	Ag	其他
1	87.5	4.2	6.7	0.9	0.3Fe, 0.4Sn
2	84.8	7.9	4.6	1.3	1.3In, 0.1Ir
3	54.2	—	25.4	15.7	4.6Sn
4	51.4	—	29.5	12.1	6.8In
5	59.4	—	36.4	—	4.0Ga
6	19.9	0.9	39.0	35.9	3.0Ni, 1.2Ga
7	—	—	60.5	32.0	7.5In
8	1.8	—	77.8	—	10.4Ga, 10Cu
9	—	—	78.0	—	In, Sn, Cu, Ga, Co

表 12.16-20　Pd 基烤瓷合金的性能

熔化温度/℃	硬度 HV		
	铸态	均匀化热处理	冷加工
1 200~1 300	247~250	240~245	360~380

根据国际标准（ISO/DIS 9693—1999, Metal - ceramic dental restorative systems）测试的合金 - 陶瓷结合强度列于表 12.16-23。

2.1.5　牙科焊料合金

钎焊是牙科修复的一种重要结合技术。牙科用焊料合金的主要组元是 Au、Ag 和 Cu，添加少量的 Sn、Zn、Ni，其熔化温度 Tm < 425℃，分为高开金、低开金和白色焊料三类，列于表 12.16-24，典型的银基和金基牙科焊料成分列于表 12.16-25。还开发了无镉牙科焊料，金黄色，熔点 < 800℃，粘接强度高，流动性好，与 Au/Ag/Cd/Cu 焊料的浸润性相当。

表 12.16-21　Au - PGM 陶瓷镶面合金

注册名称	成分/%								线胀系数(25~500℃)/$10^{-6}K^{-1}$	熔化温度/℃	陶瓷烧成后	
	Au	Ag	Pd	Pt	Zn	In	Rh	其他			硬度 HV	屈服强度/MPa
Degudent U	77.3	1.2	8.9	9.8	0	1.5	0	Sn, Cu, Ir	13.8	1 150~1 260	210	580
Herador H	78.5	0	7.8	10.0	0	3.5	0	Ir	14.1	1 145~1 255	220	600
Orion UX	77.0	1.5	9.2	9.6	0	1.5	0	Fe, Cu, Ir	13.8	1 040~1 130	225	520
BioGoldPlus	86.0	0	0	10.5	1.5	0.2	1.5	Ta, Mn	14.3	1 040~1 115	220	550
BioOcclus 4	85.8	0	0	11.0	0.2	1.7	0.7	Ta	14.4	1 050~1 130	205	500
BioHerador N	86.2	0	0	11.5	1.5	0	0	Ru, Ta	14.3	1 050~1 130	205	500

表 12.16-22　低熔点陶瓷镶面通用金合金

时间	注册名称	成分/%									线胀系数 (25~500℃) $/10^{-6}K^{-1}$	熔化温度/℃	陶瓷烧成后	
		Au	Ag	Pd	Pt	Cu	Zn	In	Rh	其他			硬度 HV	屈服强度 /MPa
1990	Carrara H	75.0	15.4	7.0	0.5	0	2.0	0	0	Ta，Ir	16.4	1 000~1 065	220	580
1990	Carrara R	50.0	36.7	9.9	1.0	0	1.8	0	0	Ir，Sn	17.0	1 050~1 100	230	550
1992	Carrara PdF	75.0	9.3	0	9.0	0	2.0	0	1.5	Ta，Ir	15.8	1 000~1 070	220	550
1993	Degunorm	73.8	9.2	0	9.0	4.4	0	0	0	Ir	16.7	900~990	200	500
1993	Mainbond KF	74.0	11.2	6.0	4.0	0	1.0	2.0	0	Mn，Ir	16.6	960~1 070	230	600
1998	Cera R plus	58.0	27.5	9.0	2.0	0	3.0	1.0	0	Ir	16.8	1 000~1 050	220	510
2001	Cera F	58.0	27.3	7.0	3.0	0	2.3	0.2	0	Ta，Ru	16.3	1 005~1 065	240	685

表 12.16-23　三种通用金合金-陶瓷体系的结合强度

合金	镶面陶瓷	结合强度/MPa	
		烧成后	浸渗 30 天
Carrara PdF (Elephant)	Carrara Vincent 840℃	55.60±4.8	46.81±5.5
Degunorm (DeguDent)	Duceragold 800℃	45.76	—
Maingold KF (Heraeus)	Omega 800℃	35	—

表 12.16-24　贵金属牙科焊料

种类	成分/%								熔点/℃	焊接对象
	Au	Ag	Cu	Sn	Zn	Pd	Cd	Ni		
金合金焊料	75~80	5~15	5~15	0~3	0~5(高开金)	—	—	—	750~850	高开金合金，金铂合金
金合金焊料	40~65	5~15	10~20	—	0~5(低开金)	—	—	—	750~800	低开金合金，烤瓷合金
金银钯焊料	20~30	20~40	15~25	—	—	10~20	5~15	—	800~900	金银钯合金
银合金焊料	—	少量	—	70~80	少量	—	—	—	200~400	铸造银合金
白色焊料	40~50	—	15~20	—	15~20	—	5~10Mn	15~20	850~900	钴铬合金，镍铬合金
白色焊料	—	40~50	15~25	0~3	10~20	—	—	—	620~780	18-8不锈钢

表 12.16-25　典型的银基和金基牙科焊料成分

	合金成分/%						
	Au	Pd	Ag	Cu	Sn	In	Zn
Ag	—	—	52.6	22.2	7.1	—	14.1
Au	45.0	—	20.6	28.4	4.3	—	2.9
Au	63.0	2.7	19.0	8.6	—	6.5	—

2.2　生体植入材料及器件用贵金属

植入材料最主要的问题是其与生物组织间的相容性问题，即生物相容性问题。这是因为生物肌体具有自身保护功能，反抗外来物（主要是细菌等）入侵；生物组织的环境对许多材料具有较强的侵蚀性，如人体的环境多水，pH≈7.4，体温恒定，约为 37℃。当植入材料与生物体内的液体介质接触时，含盐溶液是优良的电解质，促进材料的电化学腐蚀和水解；此外，机体中有许多分子和细胞，可催化一些化学反应或加速破坏外来物质。因此，植入材料与生物体内的液体介质之间的相互作用不可避免。良好的生物相容性指生物组织与植入材料之间完全不发生相互作用，或者说，植入材料在一种特殊应用中具有一个专门的宿主响应的能力。贵金属具有良好的化学稳定性和与生物机体的相容性，Au 和 Pt 通常以纯金属或 Au-Ag、Au-Cu、Pt-Pd、Pt-Rh 等合金的形式用作植入材料。

2.2.1　医用植入式电子器件用贵金属

体内植入电子器件主要用于神经修复，近年来得到很快发展。所谓神经修复是利用外科手术将微电子元件植入体内，以改善神经缺陷，达到恢复神经原有功能的目的。目前主要有两类电子器件投入使用，一类是简单的、由皮下植入的器件，另一类是复杂的、体外可编程由微处理器控制的器件。按其功能可分为神经肌肉刺激型（FNS）和神经修复型 2 类器件。前者通过电刺激，使肌肉失去的功能得到恢复；后者用电极植入神经系统中通过电刺激或记录神经原发出的信息，修复神经失去的功能。还有一类植入式电子器件是药物注入泵，可控制一定量的药物输入到患者体内。植入式电子器件一般由电极、导线、电子元件和电子封装组成。

（1）神经肌肉刺激（FNS）器件

1）心脏起搏器　心脏起搏器是一种医疗器件，对患有心肌自身搏动及心脏传导机能障碍的病人的心脏提供电刺激，以帮助心室（有时是心房）收缩。上世纪 60 年代初全植入式心脏起搏器首次用于临床。此后，心脏起搏器得到快速发展。心脏起搏器分固定式起搏和按需起搏两种，新型心脏起搏器不仅能监测病人的心电活动，提供适时的电刺激，而且能完成许多复杂的功能。心脏起搏器目前大多采用体内埋藏方式，其关键部件是脉冲发电机（埋入皮肤之下，由电源及电子器件组成）、电极引线（由包封在聚合物套里的卷绕的丝构成的绕性电缆连接脉冲发电机和电极）。

心脏起搏器的电源有 3 种：化学电池、核电池和生物电池。核电池采用放射性核燃料作热源，通过热电转换装置将热能转变成电能，其优点是寿命长、体积小。核燃料（例如 PuO_2 等）被密封在特定的金属容器中，为防止射线外泄，一般采用多层密封结构：用 Ta、W 或 Mo 合金作第一壁，Pt、Pt-Ir、Pt-Rh 或 Pt-Ta 合金作第二层密封材料，第三层由 Ta、W、Mo 和/或 Ru 组成。这样的结构可以实现无毒、防水、抗腐蚀和静电屏蔽的目的。电池的技术难题是防护，上述三层密封核电池的热防护在 800℃/120 min 以上。Li-Ag 氧化物和 Li-V 氧化物系电池用于提供 3 A 脉冲电流的电震发生器，电击心肌使异常的心肌收缩恢复正常。

起搏器发出的起搏电脉冲必须通过导线和电极传给心

脏，心脏内部的信号又由导线传给电源。心脏起搏器至少有两个 Pt - Ir 合金电极，通过电极传输电的脉冲以稳定心脏跳动。导线一般用金属材料和合成纤维组成，例如 Laurrens - Acate 1900（Medtronic 产品）选用的 6914 型导线由六股 Pt 丝加涤纶芯组成。电极分心内膜、心外膜和心肌电极 3 种，Pt 族金属是心脏起搏器的重要电极材料，作心内膜电极；心肌电极也用 Pt 和 Pt - Ir 合金制作。心脏起搏器还用金丝，镀金片亦用于治疗心脏疾病扩张和支撑动脉血管。

2）心脏纤维性颤动排除器　类似于心脏起搏器，已用于监测和消除心室的纤维性颤动，其引线带有较大的 Pt 电极片，与心脏的外表面接触，通过监测心脏纤维性颤动，给予心肌大的电击，使心跳恢复正常。

3）膈神经刺激器　慢性呼吸困难病人通过刺激其膈神经引起隔膜收缩可帮助呼吸。膈神经刺激器有一个或两个带引线的电极与电子器件连接，Pt 窄带电极与神经接触。患者的呼吸由通过皮肤到电极传输的射频信号控制。

在上述神经肌肉刺激器件中电极是十分重要的部件，电极材料植入于活体组织中，存在于有水、离子和升高温度的环境中，并不断地移动，加上电化学腐蚀，除贵金属外，很少有其他金属能长期使用。铂及其合金具有良好的力学性能，优良的生物相容性，低的腐蚀速率及允许电流可逆性传输，长期以来一直是使用最广泛的、安全的、能有效刺激的电极材料。可加工为丝、棒、片、箔、溅射薄膜、电化学沉积涂层等形式作为电极。由于纯铂太软，Pt - 20Ir 合金的电极性能与铂相似，通常使用 Pt - 20Ir 合金电极。为了增加电极的表面积，也可在基体上电沉积一层多孔铂。金常用作非刺激性电极，即记录电极。氧化铱也可作为电极材料使用。由于神经修复用电极十分细小，电极材料必须能通过高电荷密度而不损坏。金属铱用 0 ~ 15 V（可逆的氢电极，RHE）循环电流活化时，在其表面生成氧化铱多层膜，同时在其表面吸附 OH^-。当用作刺激电极时，通过铱的价态变化而传输大的电荷。除了用阳极氧化方法在铱表面形成氧化铱膜外，还可以用活化溅射法在基体上形成活性的氧化铱层或者在基体表面热分解 $IrCl_3$，形成活性氧化铱层。用这两种方法得到的氧化铱层，其电荷传输能力与阳极氧化法得到的膜层的电荷输运能力相似。

$$Ir(OH)_3 \longrightarrow IrO(OH)_2 + H^+ + e$$

贵金属植入电极材料的性能列于表 12.16-26。

表 12.16-26　植入电极材料的性能

材料	屈服强度/MPa	弹性模量/GPa	硬度 HV
Pt	150	145	40 ~ 100
Pt - 10Ir	300 ~ 600	—	120 ~ 160
Pt - 20Ir	600 ~ 1 000	—	170 ~ 240
Au	140	75	25
Ir	600 ~ 1 200	520	200 ~ 600

（2）神经修复器件

神经修复器件如听觉假体，对失聪患者内耳的耳蜗施加电刺激，可引起对声音的反应。这些假体有一个或多个插入内耳的 Pt 或 Ir 电极。此外还有视神经修复装置、大小便失禁者用的脊髓刺激装置、消除疼痛的刺激装置、小儿脊柱弯曲的整形装置等。这些装置植入人体的部分要求与人体相容、无毒，还要求有良好的耐蚀性、导电性和抗蠕变性等，都以贵金属及其合金制作，常用的材料有 Pt，Pt - Ir，Au，Au - Pt，Ag - Pd 等。

（3）药物注入泵

药物注入泵即药物分送器，通过遥控给病人定时定量施药。通常将镀 Au 的微片植入患者体内或由患者吞下或集成在静脉分送系统中。例如为了控制糖尿病患者的病情，植入药物注入泵用于控制胰岛素注入的速度。

贵金属还用作体外电极材料，如 Ag/AgCl 电极，用于心电图、肌电图和脑电图的测量，可消除交叉感染，且具有优良的电性能。袖珍式血糖检测仪采用 Ag/AgCl 作参比电极，可随时随地测量糖尿病人的血糖含量。

2.2.2　外科种植材料用贵金属

外科种植材料系指当人体受到外伤或有先天性畸形时，用来代替人体组织的合成材料，例如 Ag 及其合金在脑外科手术中用作骨骼的替代材料；Ag 丝和 Ag 网作为植入材料。Ti - 6Al - 4V 合金和不锈钢是常用的外科种植材料，但 V 具有较强的细胞毒性，不锈钢的生物相容性较差，纯 Ti 强度硬度低，因此，外科手术一直在寻求适合的种植材料。添加贵金属 Pt、Pd 于 Ti 中可以明显提高其强度，并使合金的弹性模量与生物组织接近，且不影响 Ti 的良好的生物相容性。研究结果表明，在外科手术中，Ti、Zr、Ta 是基本种植材料，Au、Pt、Pd 是重要的添加元素，Ir、Rh、Os 是必须的微量添加元素。在癌症的放射性治疗中，将包 Pt 的 Ir 丝植入体内，起到控制辐射量的作用，Pt 还起到遮挡健康组织免受辐射的作用。在采用外科手术难治疗的脑动脉瘤的治疗中也采用了 Pt 丝。

外科修复材料，在显微外科手术中，使用纯度为 99.99%的 Au 作修复材料，如对中耳不正常的病人用一种纯金管埋入咽鼓管，进行长时间鼓气，植入镀金的鼓膜，抽空鼓腔，然后对鼓腔鼓气以恢复听觉；又如抗感染的植入材料——内耳；镀金管用于鼓膜以对鼓腔临时通气。

此外，含有铂标记带和导线的柔性导管可帮助外科医生将器件导入治疗部位如引入动脉，治疗心脏疾病；铂不透明，在 X 射线图像中可见，使医生能监测治疗中导管的位置。

2.3　针疗用贵金属材料

针疗法是我国传统医学的一个重要组成部分。根据所用的材料，针疗用针可分为金针、银针和硬针，分别用金合金、银合金和不锈钢制作。金针和银针对人体穴位刺激性小，当需要对人体穴位较大刺激时用不锈钢针。我国现在均采用不锈钢针作针疗用针。

2.3.1　贵金属针疗用针

金针用开金合金制作，如 10 开、12 开、14 开和 18 开金针，常用 14 开金针。典型金针和银针的成分和性能分别列于表 12.16-27、表 12.16-28 和表 12.16-29。

表 12.16-27　典型金针的成分及性能

开金	成分/%				抗拉强度/MPa
	Au	Ag	Cu	Zn	
18 开	75	5 ~ 15	10 ~ 20	—	700 ~ 800
14 开	58	15 ~ 25	15 ~ 25	0 ~ 5	800 ~ 950
12 开	50	25 ~ 35	7 ~ 17	0 ~ 5	—
10 开	42	30 ~ 40	10 ~ 20	0 ~ 5	—

2.3.2　其他针疗用针

采用 Ag - Ni、18 开 Au 或其他合金针管帮助针进入人体，针管外径 4 mm，内径 1.8 mm，长度 53 ~ 62 mm。为了使针疗的效果更好，采用一种可以留在皮肤内的针，常用 18 开、14 开 Au 或不锈钢制作。

表 12.16-28　银针合金的性能

合金类型	抗拉强度/MPa	抗腐蚀性	备注
Ag-Cu	800~900	差	<20% Cu 延展性差，>20% Cu 抗腐蚀性差，>28% Cu无延展性
Ag-Sn	700~800	好	<88% Ag 延展性差
Ag-Sn-In	700~900	好	—
Ag-Pd	800~900	优	抗腐蚀性好
Ag-Cu-Zn	900~1 150	好	减少 Cu 含量，增大 Zn 含量可改善抗腐蚀性

表 12.16-29　银针合金的成分和性能

抗拉强度/MPa	成分/%		
	Ag	Cu	Zn
1 170	74	20	6
1 070	74	18	8
960	80	13	7
540	67	15	18
900	80	12	8
740	90	7	3
700	75	17	8

2.4　其他医用贵金属材料

2.4.1　同位素辐射源

供射线治疗用，辐射出的全部射线照射在癌细胞上，杀死癌细胞。例如用于间质癌射线治疗的 ^{252}Cf 中子源和短治疗用的 ^{192}Ir 源等。^{252}Cf 中子源的结构是 Pd - $^{252}CfO_3$ 陶瓷芯包复在 Pt-10Ir 中，拉到一定尺寸后切成所需长度，插入 ϕ0.8 mm的 Pt-10Ir 小盒中，小盒长 6 mm。每个同位素源含 0.5 μg ^{252}Cf，或者是将包复了 Pt - Cf_2O_3 的 Pt-Ir线密封在耐辐射的塑料管中将 3~12 个辐射管组合在一起。^{192}Ir 源的作法是：将 ϕ0.45 mm 的 Pt-25Ir 插入壁厚 0.1 mm 的 Pt 管中，作成 40.6 mm 的单针形或发夹形元件，元件放入反应堆中照射，使 Pt-25Ir 丝中的 Ir 转变成同位素 ^{192}Ir。

2.4.2　抗菌和杀菌材料

银具有抗菌和杀菌能力，早在 1893 年瑞士科学家就发现金属对微生物有微动作用，经测试，0.01 μg/L 的 Ag^+ 可杀灭藻类生物。银的抗菌活性取决于 Ag^+ 的活性和从涂层释放的总 Ag 量的平衡。为了增强 Ag 的杀菌能力，需增加与 Ag^+ 浓度有关的、从涂层释放的金属 Ag 量。在电位序上，Ag 比 Pt 更活泼，Pt 能增强 Ag^+ 的形成，增强 Ag 的抗菌作用。添加 1%Pt 可明显增强 Ag 的抗菌作用，采用 5 nm 厚的 Ag/1%Pt 涂层，细菌在硅胶上的附着成对数减少。目前，磺胺嘧啶银和氟派酸银已用于治疗烧伤和烫伤；硝酸银氨水溶液用于治疗牙病；胶态银用于妇科消毒杀菌；载银的活性炭用于饮用水的消毒等。

2.4.3　生物传感器

生物传感器广泛用于医学临床监测、诊断和药物释放等。

1）厚膜生物传感器　Ag/AgCl 浆料制作的参比电极用于心电图（EKGs）、肌动电流图（EMGs）、脑电图（EEGs），可以消除交叉感染并有优良的电性能，用于袖珍式血糖计。生物传感器还用于食物污染探测及怀孕测试等。

2）氧传感器—医学上，病人血液中的氧含量是判断其健康水平的重要指标。采用铂和钯的啉配合物或钌的二胺配合物作为发光源探针，可在可见光范围内（如 540 nm 和 655 nm）吸收或发射光。这种配合物极易被氧熄灭。在均匀介质中，氧对光源的骤熄遵循 Stern-Volmer 方程：

$$I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + K_{sv}p_{O_2}$$

式中，I_0（τ_0）为在一定氧分压下（p_{O_2}），有和没有氧的情况下发光源的强度；K_{sv} 为 Stern-Volmer 常数。据此原理生产的氧传感器为光致氧传感器。

3）酶传感器　利用一种交连的锇聚合物为基的氧化还原水凝胶，各种氧化还原酶被“连”在一起，分析需测定的物质。由于这种酶传感器不需要添加其他试剂；因而易于微型化—种称为接线的（wired）酶传感器，响应速度快，易于微型化并可植入体内连续测定血糖。

4）谷氨酸盐传感器　谷氨酸盐是一种重要的神经传递物，其传感器属于酶传感器，由直径为 7 μm 电化学镀的炭电极和铂薄膜作记数电极，测定谷氨酸盐。

5）葡萄糖传感器　用电沉积法在石墨电极上沉积铂或铑的改性石墨电极，可在 +350 mV（v 对 s Ag/AgCl）电位下直接氧化葡萄糖。此传感器在 +400 mV 下操作时，在葡萄糖的线性浓度范围为 0.12 mmol/L，斜率为 21 nA/（mmol·L^{-1}）葡萄糖。

6）胆固醇传感器　用电沉积钯的玻璃碳作电极。胆固醇浓度为 0.05~4.5 mmol/L时传感器的响应速度为秒级。

2.4.4　铂族金属对吸烟造成疾病的治疗

香烟含有4 000 多种化学物质，其中一些物质，如焦油、CO、NO_x、HCN、纤毛毒素等会引起癌症、心脏疾病和呼吸道疾病。世界银行估计，世界上有 1.15 亿人每天平均吸烟 14 支。世界卫生组织估计将有 5 亿人死于吸烟带来的疾病。研究表明，Pd（II）/Cu（II）/Al_2O_3 催化剂可减少吸烟中 90%的 CO。日本烟草有 3 个以上催化剂配方专利：MnO_2/Pd、Cu/Pd/活性炭和膨润土、Cu/Pd/V/γ - Al_2O_3（活性炭、SiO_2 - Al_2O_3、沸石），除去吸烟中的 CO。Pd/活性炭、K_2CO_3、Al_2O_3 催化剂在常温和潮湿条件下可氧化 CO 为 CO_2，可减少烟草燃烧释放出的 CO 的 25%，而不影响其味道。Pt 可以氧化 CO，含 Fe、Cu、Cr、Co 或 Mn 的 Pt 载体催化剂已取得专利。Pt、Pd、Ag /沸石催化剂减少致病的多环芳香化合物的生成。在香烟过滤嘴中加入钙钛矿型化合物 M_1（Ⅱ）M_2（Ⅲ）Ru（V）O_6 可除去 NO_x 和 CO。

编写：刘伟平（昆明贵金属研究所）
张永俐（昆明贵金属研究所）

第17章 其他贵金属材料

上面各章已经介绍了贵金属材料在电器、微电子、装饰、环保、能源、化工与防护等各个领域的应用。本章将介绍贵金属材料在其他一些领域中的应用，包括贵金属精密合金、感光材料、耐腐蚀材料、高温高强结构型材料等，其应用领域涉及精密仪表、信息记录、电化学技术、玻璃制造、玻璃纤维制造、化学纤维制造、硝酸与化肥制造等。纳米材料与纳米技术已成为当今材料科学与高新技术研究与发展热点。在整个纳米材料领域中，贵金属纳米材料的研究是最富活力和最具创造性的一个重要分支。本章初步总结了贵金属纳米材料及其某些性质与应用。可以相信，像贵金属传统材料一样，贵金属纳米材料将在高新技术与工业中创造新的辉煌。

1 贵金属精密合金

1.1 贵金属弹性合金

弹性合金是一类具有优异弹性性能的合金。按其用途，贵金属弹性合金大体可用于制作高弹性敏感元件（如张丝、精密弹簧、导电游丝、压力传感器膜片、钟表游丝和延迟线等）和弹性触头（如弹簧、簧片与弹性电刷等）两大类。因此，弹性材料应具有高强度、高硬度、高弹性及低弹性温度系数，好的导电和电接触性能，优良抗腐蚀性和可焊性，同时要求无磁性。贵金属弹性合金主要有Pt基合金、Pd基合金和Au-Pd（Pallagold）基合金等。

1.1.1 Pt基合金张丝材料

1）Pt-Ag合金　含15%～25%Ag（质量分数）的Pt-Ag合金用作张丝材料，具有非常满意的性能：高强度与弹性模量（见表12.17-1）、低弹性后效、高耐蚀性和无磁性等，其性能远优于青铜类和其他弹性材料。Pt-Ag合金的缺点是固、液相线温差大（约400℃），致使在凝铸组织中产生严重偏析，使加工困难。在Pt-Ag合金中降低Ag含量而增加20～30%Pd（质量分数），可以有效地减小液-固相线温度间隙（～200℃）和结晶偏析，改善加工性能，从而发展了Pt-30%Pd-10%Ag和Pt-20%Pd-10%Ag（质量分数）等弹性合金。它们的弹性、强度性质和电阻率类似于Pt-Ag合金，对Cu热电势降低（见表12.17-1），塑性增高，易于加工，可顺利地制成细丝与薄带。

2）Pt-Ni合金　等摩尔分数（含质量分数约20%Ni）的Pt-Ni合金在高温为固溶体，低温经受有序化转变。该合金的弹性模量高于Pt-Ag合金（见表12.17-1），也是一种优良的张丝材料。Pt-Ni合金具有磁性，不宜在磁场中使用。

其他的Pt基弹性合金还有Pt-W、Pt-Ir、Pt-Pd-Ga、Pt-Ag-Au-Cu等。这些合金都具有高强度与高弹性、耐腐蚀和无磁性，用作张丝元件。

表12.17-1　Pt-Ag和Pt-Ni等合金基本物理性质①

合金（质量分数）/%	Pt-20Ag	Pt-20Pd-10Ag	Pt-30-Pd-10Ag	Pt-20Ni	Au-46Pd-5Mo-2Al
σ_p/MPa	1 570	1 670	1 670	—	1 900
σ_b/MPa	1 960	1 960	2 000	1 750	2 400
E/GPa	175	190	200	206	135
G/GPa	70	70	73	73	—
硬度HV	540	550	560	540	385
$\rho/\mu\Omega\cdot m$	0.3	0.3	0.35	0.35	0.85
$\alpha_E/10^{-5}K^{-1}$	2.5	—	—	—	6.3
$\alpha_\rho/10^{-4}K^{-1}$	10	—	—	9.4	2.0
β/%	0.04	—	—	0.06	—
$\varepsilon/\mu V\cdot K^{-1}$	8.0	5.0	5.0	0.7	0.91

① σ_p为比例极限；σ_b为抗拉强度；E为弹性模量；G为切变模量；HV为维氏硬度；ρ为电阻率；α_E为弹性模量温度系数；α_ρ为电阻温度系数；β为扭转角；ε为对Cu热电势。

1.1.2 Pd基弹性触头合金

1）六元合金　35Pd-30Ag-14Cu-10Au-10Pt-1Zn（质量分数）六元合金是以国际上Paliney-7合金为基础发展的弹性电接触合金。该合金在高温为单相面心立方固溶体，450℃时效析出Pt_3Cu和PdCu相，具有时效强化效应。该合金具有高强度、高硬度、高弹性模量（见表12.17-2）、高耐磨性与良好电接触性能，广泛地用作弹性电刷和簧片等。

2）Pd-Cu-Ga合金　Pd-10Cu-10Ga（质量分数）合金也是一个高强度弹性合金。该合金在高温或从高温淬火得到单相面心立方Pd基固溶体（晶格常数$a=0.384$ nm），在500℃以下温度退火，析出斜方晶格Pd（Cu）$_2$Ga沉淀相，其晶格常数$a=0.774$ nm，$b=0.532$ nm，$c=0.402$ nm，显示出明显时效强化效应，具有高强度与高弹性模量，其性能明显高于Pd基六元合金和表12.17-2所列其他高强度弹性合金。六元Pd合金、Pd-Cu-Ga和Pd-Cu-In等合金可用作弹簧、张丝、弹性电刷、滑动触头等。这些Pd合金具有较低熔点、密度和成本，在某些应用中代替Pt基弹性合金。

表12.17-2　Pd-Cu-Ga合金与其他几种弹性合金性能比较

合金（质量分数）/%		Pd-10Cu-10Ga	Pd-10Cu-14In	五元Au合金①	六元Pd合金②	铍青铜
密度/$g\cdot cm^{-3}$		11.1	11.3	15.9	11.8	8.35
E/GPa		133	130	112	119	133
强度/MPa	退火态	1 200	670	1 100	700	500
	时效态	2 400	1 600	—	1 600	1 500
硬度/HV	退火态	250	160	240	180	—
	时效态	540	340	—	400	440
$\rho/\mu\Omega\cdot m$		0.48	0.43	0.133	0.32	0.07
$\alpha_\rho/10^{-4}\cdot K^{-1}$		2.6	2.8	6.7	3.0	—

① 五元Au合金/%：70Au-14Cu-10Ag-5Pt-1Ni（质量分数）。

② 六元Pd合金/%：35Pd-30Ag-14Cu-10Au-10Pt-1Zn（质量分数）。

1.1.3 Au-Pd基恒弹性合金

恒弹性合金是其弹性模量温度系数极小（10^{-5}～10^{-6}/K）的一类合金。Au-50%Pd（Pallagold）合金的弹性模量温度系数约为-3.0×10^{-5}/K，经360℃热处理后水淬或冷加工，

其弹性模量温度系数为 2.8×10^{-5}/K。该合金具有低电阻率（$\rho=0.28\ \mu\Omega\cdot m$）、低的电阻温度系数（$\alpha$（0～100℃）$=5\times10^{-4}$/K）和较好耐蚀性。以含 35%～60%Pd（或 Au）、40%～65%Au（或 Pd）（质量分数）为基础，添加 Pt、Ir、Ag、Cu、Mn、Ta、Fe、Co、Ni 等 20 余种元素之一或几种，可制得一系列恒弹性合金，其弹性模量温度系数介于（－1.6～＋5.0）$\times10^{-5}$/K。此外，这类材料一般具有高电阻率与低电阻温度系数。我国在此类材料基础上发展的 Au－46%Pd－5%Mo－2%Al（质量分数）也是优良的无磁性弹性合金，其基本物理性能参见表 12.17-1。该合金比例极限高，非弹性效应小，弹性模量温度系数低，适于作张丝压力传感器、挠性杆、仪表游丝等弹性敏感元件。

含 25%Mn（质量百分数）的 Pd－Mn 合金具有很小的弹性模量温度系数（约 $\alpha_E=2.8\times10^{-5}$/K），是无磁性恒弹性合金，可用作记时元件（如钟表游丝），其性能优于以贱金属为基（如 Fe 基、Ni 基、Co 基等）的艾林瓦型合金。

1.1.4 其他贵金属弹性合金

Ir－W 合金具有高的高温强度与弹性，可用作高温弹簧。Ag－3Ir、Ag－3Ru、Ag－3Ir－0.5Re（质量分数）等合金可用作导电游丝，它们具有弹性与导电综合性能。在氟氯油中 Ag－3Ir 的耐电值大于 6 A，在大气中 Ag－3Ru 的耐电值大于 2.2 A，Ag－3Ir－0.5Re 合金大于 6 A。另 Ag/Al、Au/Al、Ag－Al_2O_3、Au－Al_2O_3 等复合材料也用作陀螺仪表的导电游丝。

1.2 贵金属磁性合金

1.2.1 Pt 基合金

1）Pt－Co 合金　Pt－Co 合金在高温区为连续固溶体，低温区出现有序相 PtCo（转变温度 $T_c=825$℃，$L1_0$ 型四方结构）和有序相 Pt_3Co（转变温度 $T_c=750$℃，$L1_2Cu_3Au$ 型立方结构）。自 1936 年首先发现等摩尔分数的 Pt－Co 合金具有永磁性能以后，其性能逐步得到改进。该合金的磁性对其结构十分敏感，单相 Pt－Co 合金并不显示高的磁性，只有局部有序化的合金即由局部有序相＋无序相“两相”结构可以获得最佳磁性。因此，有序化热处理对 Pt－Co 合金磁性有重大影响。

表 12.17-3 列出在不低于 1 580 kA/m 的磁场中磁化处理后 Pt－Co 合金的磁性，单晶合金显示更高矫顽力（$H_c=560$ kA/m）。热处理可以改善合金磁性，推荐的热处理工艺为：1 000～1 200℃等温加热，以 10～150℃/min 冷却速率冷却至 700～750℃并保温 10 min，或在 630～650℃多段退火，最终冷却至室温。表 12.17-4 显示了热处理工艺对 Pt－Co 系合金磁性的影响。对多晶 Pt－Co 合金，最佳的退火处理可得到 B_r（剩磁感应强度）＝0.7T，$H_c=434$ kA/m，$(BH)_{max}$（最大磁能积）＝104 kJ/m³ 的最佳值。在 Pt－Co 合金中添加不同合金元素（如 Pd、Fe、Ni 等）并进行热处理，可以改善合金的磁性和提高其稳定性。

表 12.17-3 在 1 580 kA/m 以上磁场中磁化后 Pt－Co 合金的磁性

合金（摩尔分数）/%	$(BH)_{max}$ /kJ·m⁻³	B_r /T	H_c /kA·m⁻¹	B_d /T	H_d /kA·m⁻¹	μ	α_B /10⁻² K⁻¹	T_{cr} /℃
Pt－（51～52）Co	80～93.6	0.7～0.8	221～308	0.34～0.50	237～178	1.15	—	520～530
Pt－50Co	73.6	0.64	379.2	0.34	213	1.15	0.042	500
Pt－50Co－（2～5）Pd	76～84	0.62～0.72	316～395	—	—	1.1～1.2	—	550

注：B_d 为磁通密度；H_d 为退磁强度；μ 为饱和磁距；α_B 为加热至 100℃磁感温度系数（平均值）；T_{cr} 为居里温度。

Pt－Co 合金除具有优良而稳定的磁性能以外，还具有高化学稳定性，它能耐酸、碱、盐等介质腐蚀，也具有良好加工性能，缺点是价格昂贵。主要商品合金是 Pt－23.3%Co（质量分数，相当于摩尔分数 Pt－50%Co）永磁材料，它在腐蚀性环境及军工仪表中的应用具有几乎不可被取代地位。

表 12.17-4 热处理对 Pt－Co 系合金磁性的影响

合金（摩尔分数）/%	H_c kA/m	B_r/T	$(BH)_{max}$ kJ/m³	热处理
Pt－51.5Co	309	0.79	93.6	从 1 000℃淬火至 600℃，加热 15～50 min
Pt－51Co	395～410.8	0.72	96～100	从 1 000℃淬火至 630～720℃，加热 20～60 min
Pt－50Co－（2～5）Pd	316～395	0.62～0.72	76～84	从 1 000℃按 15～20℃/分冷却速度冷却至 600℃，加热 1～5 h
Pt－（40～45）Co－（5～10）Fe	331～379.2	0.74	84～96	从 900℃淬火至 620℃，保温时效
Pt－44.5Co－5.0Fe－1.0Ni（＋0.5CuO）	316～347.6	0.77～0.80	108（116）	从 900℃淬火至 620℃，保温时效

2）Pt－Fe 合金　等摩尔分数的 Pt－Fe（相当于质量分数 Pt－22%Fe）及其附近的合金高温为面心立方 γ 固溶体，在 1 300℃发生有序转变形成四方晶格 γ_2 相，引起很大内应力使矫顽力升高。Pt－Fe 合金具有良好的延性和加工性，可采用高温淬火得到无序合金，经冷加工（或用粉末冶金方法）成形后，进行部分有序化处理（温度 500～550℃，时间 20～100 h），可得到近似 Pt－Co 合金的永磁性能。因 Pt－Fe 合金有序化转变速度非常快，故通过热处理控制磁性更困难。主要磁性能：$H_c=350\sim366$ kA/m，$B_r=0.90\sim0.94$T，$(BH)_{max}=123.4\sim128.2$ kJ/m³。在 Pt－Fe 合金中添加少量 Ti 可提高磁性，如 Pt－（35～42）%Fe－（0.5～1.5）%Ti（摩尔分数）合金的 $(BH)_{max}=135$ kJ/m³。

Pt－Fe 合金磁性控制较困难，它的应用不如 Pt－Co 合金广泛。

3）其他 Pt 合金　含 21%～43%Mn（摩尔分数）的 Pt－Mn 合金显示磁性，磁性相为 $PtMn_3$ 有序相。Pt－40%Mn（摩尔分数）合金的矫顽力可达到 12 kA/m。含 22%～48.5%Cr（摩尔分数）的 Pt－Cr 合金也显示磁性。Pt－30%Cr（摩尔分数）合金的磁感应强度达 0.3T，矫顽力达到 26 kA/m。其他如 Pt－Ni、Pt－Co－Ni、Pt－Cr－Co、Pt－Mn－Cr 等二元和三元磁性合金可用作饰品和齿科磁性材料。

1.2.2 Pd－Fe 合金

Pd－50%Fe（摩尔分数，相当于质量分数 Pd－34%Fe）及邻近成分的合金高温为无序固溶体，约 710℃以下发生有序转变形成 CuAuI 型有序相。合金具有较好加工性能，先冷加工 40%～50%后在约 400℃作时效处理，其磁性为：$H_c=63.2\sim79$ kA/m、$B_r=1.0$T、$(BH)_{max}=30.4$ kJ/m³。

为了提高磁能积，矫顽力 H_c 和剩余磁感 B_r 必须同时提高以得到矩形磁滞曲线。将 Fe－47%Pd（摩尔分数，相当于质量分数 Pd－37%Fe）合金雾化形成 50～70 nm 颗粒，在

适当条件下制成各向同性试样，其 H_c 值增大并使磁能积可达36 kJ/m³。以300 MPa压力单轴压缩合金粉末并获得有序结构与［100］轴织构，当合金的实际颗粒尺寸接近于每一粒都是一个单畴颗粒时，剩余磁感增大并使磁能积达到64 kJ/m³。

1.2.3　Ag－Mn－Al合金

Ag－8.8%Mn－4.5%Al（质量分数）合金是一种矫顽力特别高而剩余磁感和磁能积都很低的永磁材料。将合金铸锭经250℃均匀化退火，加工后经250℃时效处理，其磁性为：H_c＝477.5 kA/m，B_r＝0.05T、$(BH)_{max}$＝0.64 kJ/m³。该合金适于在退磁效应很强的条件下工作，如作高斯表和电压调节器中磁铁以及带旋转磁体的小型测量仪表中的磁簧等。

2　贵金属形状记忆合金

将具有一定形状的金属急冷下来，在马氏体相变临界温度 M_d 之下经塑性变形改变形状，再将其加热到马氏体逆相变终结温度 A_f 以上，金属自发地恢复它原始的形状，具有这种效应的合金称为形状记忆合金。产生这种现象的物理本质是热弹性（或伪弹性）马氏体相变时相界/畴界的运动提供可逆变形。这一现象最早在Au－Cd合金上发现，随后在包括贵金属合金在内的许多合金上也被发现。

某些贵金属形状记忆合金的结构与性能见表12.17-5。

2.1　贵金属低温形状记忆合金

2.1.1　Au－Cd合金

在等摩尔分数左右的狭窄相区，高温 β 相是有序CsCl结构相，冷却到低于马氏体开始转变温度（M_s）时发生不同类型的转变。含Cd量低于48%（摩尔分数）的合金冷却到60℃时发生 $\beta\rightarrow\beta'$（有序正交）结构转变，合金电阻率降低20%。Cd浓度高于48%（摩尔分数）以上的合金冷却到30℃时发生 $\beta\rightarrow\beta''$（菱形结构）转变，电阻率增大20%。Au－Cd合金在室温已完全成为由孪晶亚结构组成的马氏体，对它施加压力，还会出现伪弹性。Au－Cd单晶体合金显示很好的形状记忆效应，其热滞后即 A_s（逆转变开始温度）与 M_s 温差仅15℃。

2.1.2　Fe－Pt合金

Fe－24.5%Pt（摩尔分数）合金在高温为面心立方固溶体（γ 相），835℃发生有序转变形成 Cu_3Au 型有序面心立方结构 Fe_3Pt（γ_1 相）。将 γ 母相直接淬火形成体心立方 α 相（$\gamma\rightarrow\alpha$）时，这种转变不形成热弹性马氏体，无形状记忆效应。将 γ 母相先作有序化处理形成 γ_1 相，再将 γ_1 淬火所发生的 $\gamma_1\rightarrow\alpha$ 转变，形成热弹性和伪弹性马氏体相，具有形状记忆效应。母相有序化处理使相变驱动力减小，$\gamma\rightarrow\alpha$ 转变驱动力高达3.8 kJ/mol而 $\gamma_1\rightarrow\alpha$ 转变驱动力仅0.42 kJ/mol，因而热弹性转变容易发生。随着 γ_1 相有序度增大，马氏体转变点 M_s 降低。

2.1.3　Fe－Pd合金

图12.17-1示出了Fe－Pd合金系中马氏体转变的浓度范围与 M_s 温度的关系。在Pd浓度接近30%（摩尔分数）的Fe－Pd合金可发生两次马氏体转变：fcc→fct和fct→bct。bct（体心四方）马氏体是非热弹性马氏体，不具备形状记忆效应。fct（面心四方）是热弹性型马氏体，具有形状记忆效应。面心四方马氏体区从高温到低温逐渐扩大，在低温的稳定相区为30.6～32%Pd（摩尔分数）。随着Pd含量增加fct马氏体的 M_s 温度急剧下降，Pd含量增加0.1%（摩尔分数）时，M_s 降低约10 K。因此，Pd浓度在fct相区的Fe－Pd合金，由面心立方母相冷却并发生fcc→fct热弹性马氏体转变，具有完全形状记忆效应；它的可逆转变fct→fcc也具有不完全的形状记忆效应。

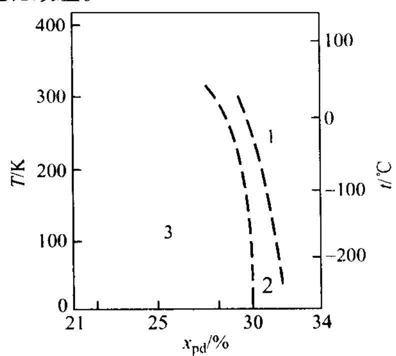


图12.17-1　Fe－Pd合金系中马氏体相变区与 M_s 曲线

1—面心立方（fcc）；2—面心四方（fct）；3—体心四方（bct）

2.1.4　Au－Cu－Zn合金

Au－Cu－Zn合金在高温为CsCl型体心立方 β 相，淬火转变为 β' 有序体心立方相，伴随有热弹性效应，因而具有形状记忆效应。在该合金系中，随着Zn含量增加，合金的加工性变差，而Cu含量增加则使加工性变好。Zn含量低于32%（质量分数）和Cu含量高于20%（质量分数）的合金具有很好的延性和热加工性，也具有很好的热回复性。典型的合金有46.3Au－22.3Cu－31.4Zn和40.2Au－28.7Cu－31.1Zn（质量分数）等合金。Zn含量超过32%（质量分数）的合金没有商业意义。

在Au－Cu－Zn合金中添加少量Al可以进一步改善合金的加工性。如Au－27.4%Cu－18.8%Zn－3.6%Al（质量分数）的合金具有较好的加工性能，可采用常规方法加工成形。该合金相变点温度为：M_f＝24℃，M_s＝29.5℃，A_s＝32℃，A_f＝40.5℃，具有良好的单程和双程形状记忆能力，同时具有良好的抗腐蚀性能和有类似于黄金的色彩。因此，作为形状记忆饰品材料和其他记忆元件应有应用前景。

2.2　贵金属高温形状记忆合金

高温形状记忆合金即是具有高 M_s 温度的合金，主要有以Ti－Ni、Ti－Pd、Ni－Al和Cu合金为基础所形成的合金，其中Ti－Pd合金是近年来新发展的。等摩尔分数的TiPd合金在冷却与加热过程中发生热弹性马氏体相变及其逆相变（B2体心立方←→B19斜方），其相变温度为：A_s＝571℃、A_f＝587℃、M_s＝526℃、M_f＝521℃，相变滞后温度 A_s-M_s＝45℃，形状恢复率可达70%～90%（见表12.17-5）。

等摩尔分数TiNi形状记忆合金的 M_s＜100℃。在TiNi中加入Au、Pt或Pd取代Ni可以提高相变点 M_s 温度，TiNi－Pd的 M_s 点可达200～500℃，TiNi－Pt的 M_s 点可达200～1 000℃。TiNi－Pd合金高温相为B2结构，低温相为B19结构，为热弹性马氏体，代表合金有50Ti－13Ni－37Pd（摩尔分数），A_s＝347℃，相变热滞为8℃，形状记忆应变为6%，室温和350℃断裂强度分别为1 112 MPa和918 MPa，可加工成棒、带和丝材。另一方面，向TiPd高温形状记忆合金中添加Fe或Cr取代部分Pd可使相变温度有所下降，所研制的Ti－Pd－Fe和Ti－Pd－Cr高温形状记忆合金可用做100～200℃工作的热敏元件。

表12.17-5　贵金属形状记忆合金的性能

合金系	成分（摩尔分数）/%	结构变化 母相－马氏体	M_s/℃	A_s-M_s/℃	体积变化
Ag－Cd	44～49Cd	体心立方－正交	－190～－50	～15	－0.16

续表 12.17-5

合金系	成分（摩尔分数）/%	结构变化 母相－马氏体	M_s/℃	A_s-M_s/℃	体积变化
Au－Cd	46.5～50Cd	体心立方－正交	30～100	～15	－0.41
Fe－Pt	约 25Pt	有序面心立方－体心立方	～－130	～30	0.8～0.5
Fe－Pd	约 30Pd	面心立方－面心四方	～－100	～4	—
Ti－Pd	约 50	体心立方－B19 斜方	526	45	0.7～0.9
Ti－Ni－Pd	37Pd，13Ti	体心立方－B19	339	8	0.06
Au－Cu－Zn	26～30Cu 45～48Zn	CsCl 体心立方－有序体心立方	－250～100	—	—

3 贵金属感光材料

感光材料是以银的卤化物作为光敏物质，以其微晶形式分散于明胶介质中形成乳剂并将其涂布在透明片基或不透明纸基支持体上经物理或化学综合处理而形成的精细化工产品。它在各种射线作用下能迅速发生光化学变化并形成稳定、真实和持久保存的光学影像，是目前信息记录材料中应用最广的材料。

3.1 感光材料组成

感光材料主要由作为光敏剂的卤化银为基体，另含极少量（百万分之几）作为敏化剂的其他贵金属盐类组成（见表12.17-6）。感光材料中的贵金属都以化合物（盐）的形式使用，金属阳离子起基本作用，光敏性与图像形成主要依赖于由光解作用或其他氧化、还原反应所造成的金属阳离子氧化态的变化。

表 12.17-6 感光材料的组成

作用	元素	状态
感光材料	Ag	AgX 微晶（X：卤素）
光敏剂	Ag Au Ir	Ag 原子簇、Ag_2S 原子簇 AgAuS 原子簇 IrX_6^{3-}（Ir^{3+} 在 Ag^+ 晶格结点）
反差增强剂（减敏剂）	Rh	RhX_6^{3-}（Rh^{3+} 在 Ag^+ 晶格结点）
显影核	Ag、Au、Pt、Pd 等	Ag_4、Ag_2Au 等原子簇
显影加速剂	Ru	$Ru(NH_3)_6^{3+}$
调色剂	Au、Pt 等	Au（Ⅲ）或 Pt（Ⅱ）氯络合物

3.2 卤化银的组成与作用

作为感光材料的卤化银的主要成分是 AgBr，另含有百分之几（摩尔分数）的 AgI（用于高速感光材料）和百分之几十（摩尔分数）的 AgCl（用于低速和高质量图像的感光材料）。晶体中 Ag 离子与卤化物离子结合形成基本的感光组元，称为感光乳剂颗粒。在曝光过程中，通过光分解形成 Ag_n（$n \geq 4$）等原子簇，这些原子簇具有催化作用，促使形成黑色 Ag 像的潜像中心或彩色图像的氧化剂。带有潜像的卤化银颗粒在显影剂中被还原并形成 Ag 像；在定影过程中，未显影的剩余卤化银被溶解。显影银像的特征主要取决于感光乳剂中卤化银颗粒的尺寸、成分以及所使用显影剂的成分。卤化银颗粒尺寸越小，Ag 像纤维束尺寸越细小，影像纹理越细密清晰。但卤化银颗粒尺寸减小时，胶片对光照的敏感性也减小。因此，不同用途的感光材料需选用不同尺寸卤化银颗粒。一般用途的胶片使用的卤化银微晶尺寸约为 0.2～2.0 μm，最好 0.25～0.5 μm，单位面积涂 Ag 量约 3.0～3.5 g/m²。特殊用途胶片使用的卤化银微晶尺寸为 0.01～0.1 μm，全息感光材料使用 0.03～0.08 μm 超微晶卤化银。薄片状晶体具有更高光灵敏性和更高分辨率，感光层变薄，用 Ag 量减小，但 Ag 的分散性变差。

3.3 其他贵金属添加剂的作用

1）Au 的敏化作用　按每摩尔 Ag 溶液添加几微摩尔 Au（Ⅰ）络合物到溴化银乳剂中形成 Ag_3AuS_2 和 $AgAuS_2$ 敏化中心，使溴化银的感光性增加几十倍。

2）Ir 的敏化作用　按每摩尔 Ag 溶液添加 0.01～100 μmol Ir（Ⅲ）络离子到溴化银乳剂中，提高溴化银晶体感光性约 100 倍。Ir 敏化的感光材料可用于激光照相。

3）Rh 作为反差增强剂　在含有少量 AgCl 的 AgBr 高反差感光材料中，按每摩尔 AgCl 加入 1 微摩尔的 Rh（Ⅲ）络合盐，或将感光材料浸入 Rh（Ⅲ）络合盐溶液中，可减小光敏性 1/2～1/3，但反差提高 1.5 倍左右。

4）贵金属原子簇作为显影核　Ag_4、Ag_2Au、Au、Pt 等原子簇具有催化作用，使金属阳离子还原到金属，构成显影核。

5）Ru 作为显影加速剂　在显影剂溶液中添加 10^{-3}～10^{-4} mol/dm³ 浓度的 Ru（Ⅲ）六氨配合物，Ag 离子的还原速率可提高 1 个数量级以上。在此反应中，Ru^{3+} 先还原成 Ru^{2+}，Ru^{2+} 再还原 Ag 离子，即 Ru 作为电子迁移体催化与加速显影过程。

6）Au、Pt 作为调色剂　在黑色银像制备过程中，Au（Ⅲ）或 Pt（Ⅱ）氯络合物可以轻度改变像的色调和延长保存性，这是由于部分 Ag 被 Au 或 Pt 置换并使黑色 Ag 像转变为 Au、Pt 色调。Au、Pt 的调色作用可赋予照相艺术品特别观赏价值并可永久保存。

4 贵金属坩锅与器皿材料

贵金属及其合金具有高熔点、低蒸气压、高耐腐蚀性和耐热性以及优良加工变形性能，是制作耐腐蚀装置、坩锅、器皿、附件、涂层的主要材料。

4.1 分析用坩锅器皿及工具

1）Pt 坩锅　Pt 具有高的化学与质量稳定性，可在大气中使用到 1 400～1 600℃并能经受快速加热与冷却，这使 Pt 常用作化学分析用坩锅（常用 30 mL 和 50 mL）、器皿及附属工具等。主要用于：①用熔剂（诸如碳酸钠（钾）、硼酸、硼酸钠、焦硫酸钠（钾）等）熔融矿物试样；②燃烧含有沉淀物的滤纸并精确称重沉淀物；③用氢氟酸、硝酸、高氯酸等溶化二氧化硅与玻璃等；④测定煤、焦炭及其他试样挥发性组分。但不推荐 Pt 坩埚用于：熔化或加热含 As、B、C、S、Si、Pb、Sn、Zn、Sb、Se、Te 的化合物和在铁支架加热 Pt 坩锅；在存在有碱性氢氧化物或碳酸盐时处理熔融硝酸盐；处理王水、含氧化剂的盐酸混合物；在大气中熔化碱、碱性

氧化物、过氧化物和碱性氢氧化物；在高温（1 000℃以上）大气中熔化氰化物或碱性氯化物等。

除纯Pt以外，用作分析坩锅的材料还有Pt－Rh、Pt－Ir、Pt－Au合金和以难熔氧化物弥散强化Pt与Pt－Rh合金等。Pt－Rh合金比纯Pt具有更高强度和更小的挥发，如在1 300℃加热100 h，Pt－10%Rh（质量分数）合金的挥发量比纯Pt减少约30%，但在900℃以上高温，Pt－Ir与Pt－Au合金比纯Pt有更大挥发，应避免使用。为了节约Pt与Pt合金，常用它们作为包覆或涂层材料制作成复合型坩锅和器皿等。

2）其他铂族金属坩锅与包覆材料　Pd与Pd－Ag坩锅用于研究低熔点硅酸盐；Pd容器或Pd管用于氢氟酸蒸馏；Ir坩锅用于高温（2 000～2 300℃）化学反应；以Pd或Rh涂层（包覆）的精密仪器用于腐蚀介质中测量物理参数等。

3）Ag、Au合金容器与坩锅　Ag与Ag合金可用作耐腐蚀装置与容器，主要用于化工厂处理腐蚀液体介质的蒸压釜、蒸馏器、储存容器、加热与冷却管道、爆裂片和计量测定器等，也用于食品加工厂作果汁发酵器。所使用的材料有Ag、多孔Ag、Ag－0.15%Ni、Ag－5%Cd（质量分数）、内氧化银合金等实体材料或包复保护材料。

上述在腐蚀性介质中使用的容器装置也可以使用Au合金，如Au－30%Ag－30%Pd（质量分数）等。另外用作分析的Au坩锅还可用于熔化碱性氧化物与过氧化物。

4.2 核场应用容器

Pt容器用于在1 000～1 200℃处理放射性废料；在Zr上的Pt涂层或Pt合金用于核反应堆；Ir、Ir－W或Ir－W－Th合金容器用于储存核燃料等。

4.3 单晶体生长用坩埚

许多单晶体具有各种独特的物理性质，能实现电、光、声、热、磁、力等不同能量形式的交互作用与转换，在现在科学技术中应用十分广泛。由于天然单晶矿物在品种和数量上都不能满足要求，因而促进了人工合成单晶的迅速发展。由于这些单晶体熔点很高，因而只能采用Pt、Pt合金、Rh和Ir坩锅制备。表12.17-7列出一些单晶体制备技术与所使用坩锅。

表12.17-7 单晶体制备所使用贵金属坩锅

单晶体	分子式（简称）	熔点/℃	制备方法	主要应用	坩锅材料
铌酸锂	$LiNbO_3$（LN）	1 253	提拉法	表面弹性波元件、全息记录介质	Pt，Pt－Rh
铁氧体	—	—	坩锅沉降法	磁头材料	Pt
钽酸锂	$LiTaO_3$（LT）	1 650	提拉法	表面弹性波元件、电子调制元件	Pt－Rh
钇铝石榴石	$Y_3Al_5O_{12}$(YAG)	1 970	提拉法	激光晶体	Ir
钆镓石榴石	$Gd_3Ga_5O_5$(GGG)	1 825	提拉法	激光晶体、泡畴器件	Ir
蓝宝石	Al_2O_3	2 050	火焰法、提拉法	混合集成电路、珠宝	Ir
红宝石	Cr^{3+}：Al_2O_3	2 050	提拉法	大能量高功率激光器件	Ir

1）Pt与Pt－Rh合金坩锅　Pt、Pt－（10%～40%）Rh（质量分数）合金坩锅可在1 600～1 800℃长期使用，主要用于各种铁氧体磁性材料以及在微波电子器件方面使用的晶体材料（如LN、LT晶体）的生长，Pt与Pt－Rh合金坩锅可用压力加工方法制备。

2）Ir坩锅　Ir坩锅可以在2 100℃长期工作，主要用于YAG、GGG、蓝宝石、红宝石等高熔点激光晶体生长。所使用Ir坩锅容积逐年增大，最大Ir坩锅容积达12.87 L（ϕ254 mm×254 mm）、壁厚达2.0～2.5 mm和铱坩锅重量达10 kg以上。Ir坩锅可采用铸造法、Ir片焊接法和粉末冶金法制备。粉末冶金坩锅在高温使用时易出现渗漏；Ir片焊接坩锅可节约Ir用量，但在高温使用时易变形；铸造坩锅使用寿命较长，但耗Ir量较大。多晶Ir坩锅寿命一般为600～800 h，如采用99.995%纯度单晶Ir坩锅，其使用寿命达到3 000 h。有文献报道可采用Ir－Re合金或Pt_3Hf金属间化合物坩锅可部分取代Ir坩锅。

5 贵金属电极材料

5.1 电化学技术的应用与电极材料

在现代社会特别在化学工业中，电化学技术起着越来越大的作用。这是因为：电解过程可以在不用有毒试剂和无危险条件下实现选择性化学变化；电化学反应过程中的物质如金属与化合物等可以无数次再循环；电化学技术可以获得干净高效能源；使用电化学检测可以设计与制造小型和便携的传感器等。表12.17-8列出了电化学技术的某些应用。

表12.17-8 电化学技术的典型应用

应用领域	应用举例
无机化合物制造	Cl_2/NaOH，KOH，ClO_3^-，ClO_2^-，BrO_3^-，H_2，O_2，F_2，O_3，H_2O_2，MnO_2，Cu_2O，MnO_4^-，$Cr_2O_7^{2-}$，$S_2O_8^{2-}$，N_2O_5，NH_2OH，SnO_3^{2-}，Ce^{4+}，AsH_3
有机化合物合成	典型的单体，精细化学药品，药物，从农产品提炼化学品
金属萃取	如Al、Na、K、Mg、Li、Cu、Zn、Ga等金属萃取
化学反应和物流再循环	金属回收与精炼，氧化还原试剂再循环，盐分离，电渗析
水和溢出物处理	处理ClO^-、H_2O_2和O_3，清除盐，清除金属离子至<1×10^{-6}，清除有机物、硝酸根和放射性离子
破坏毒性材料	如破坏多氯化的联苯，清除核工业污染的水
金属表面精加工	电镀，阳极氧化处理，电涂，表面改性
电子元件制造	印刷电路板，金属触头电沉积，半导体表层电沉积
金属制造	电化学加工，电成形，电抛光
腐蚀控制	阳极和阴极保护，可溶性电极
传感器	大气监控，毒气和可燃气报警，监控水质、发动机、加热炉、化学反应过程、诊断医用和电化学治疗应用等

在所有电化学装置中最关键的元件是电极，而几乎在所有的情况下，贵金属或贵金属化合物电极都是最佳选择。贵金属及其化合物作为电极材料可以提高电化学过程的效率和产品的选择性及降低过电位，尤其是贵金属及其化合物可以沉积在贱金属基体上使用，这不仅可以减少贵金属用量，而且可以减小电极间的间隙和提高电极的稳定性。因此，贵金属电极材料的优越性足以克服它们价格较贵的缺点，并降低整个电化学过程的成本。

5.2　电解电极

在电化学发展初期，曾长期使用石墨作为不溶解阳极。鉴于 Pt 有高导电性，对中性、酸性与碱性电解质都有高的抗腐蚀性，对新生氧有高抗氧化性以及容易形成 Pt 镀层，20 世纪 50 年代发明了镀 Pt 的 Ti 电极，随后投入工业应用。在生产中发现，镀 Pt/Ti 阳极的 Pt 损耗较大，另外，由于 Pt 对 Ti 基体黏附力较低，这使得电极的性能不稳定。很快又发明了贵金属氧化物薄膜电极，即在 Ti（或 Ta、Zr）基体表面涂覆一层具有导电性能好、抗腐蚀能力强、放氯过电压低并能保护基体的金属氧化物所形成的电极，最初为 RuO_2/Ti 电极，随后又发展了一系列氧化物涂层电极，如 PdO/Ti、（RuO_2 + PdO）/Ti、（RuO_2 + TiO + SnO_2）/Ti、（PdO + SnO_2）/Ti 及以 Pt – Ir 合金和 Pt – IrO_2 为涂层的 Ti（或 Zr、Ta）电极等。这些氧化物涂层电极比镀纯金属（如 Pt）的 Ti 电极有更好的阴极特性和更高的稳定性。表 12.17-9 列出了在氯 – 碱工业中使用的石墨电极、镀 Pt/Ti 电极和 RuO_2/Ti 电极等阳极材料的性能，可以看出 RuO_2/Ti 电极具有比石墨或镀 Pt/Ti 电极更低的 Cl_2 过电位和阳极损失。在贵金属氧化物涂层阳极电极中，PdO 和 Pt – IrO_2 涂层近来也被广泛使用，它们比镀 Pt/Ti 电极有更低的 Cl_2 过电位和比 RuO_2/Ti 电极有更高的 O_2 过电位，获得比镀 Pt/Ti 电极更高的电流效率和更低的电池电压。如镀 Pt/Ti 电极电流效率约 70%，而 PdO 或 Pt – IrO_2 涂覆 Ti 电极的电流效率达到 85% ~ 95%，且电池电压约低 10% ~ 15%，从而节约能量消耗约 20% ~ 50%。多年来，氯碱电解工业一般采用的电流密度为 2 ~ 3 kA/m²，为了节约能源消耗，一种倾向是进一步提高电流密度，如提高到 4 ~ 5 kA/m² 而不损害电池性能，这就要发展更先进的阳极材料。

表 12.17-9　氯 – 碱生产过程中所使用阳极材料的性能①

阳极	Cl_2 过电位/mV	阳极失重/g·（tCl_2）$^{-1}$
石墨	~400	（2 ~ 3）× 10^3
镀 Pt/Ti	~200	0.4 ~ 0.8
RuO_2/Ti	~50	< 0.03

① 反应条件：25%盐水，电流密度 3 kA/m²，温度 363 K。

在氯 – 碱电解电池中的阴极反应的过电位对于电解过程的能量消耗也是至关重要的，而要指出的是，对于在强苛性钠溶液（一般 > 30%）中水还原到氢和 OH^- 的电极反应，当采用贱金属为阴极时明显的降低释氢过电位是困难的，因为贱金属阴极有高的释氢过电位。因此，一般都采用 Ni 基体复 Pt 或 Pt/Ru 涂层复合材料作阴极，涂层含 Pt3.0 ~ 3.5 g/m² 和 Ru1.0 ~ 1.5 g/m²。在 363 K 温度的 35% NaOH 溶液中和在 3 kA/m² 电流密度条件下，这种涂层阴极的典型释氢过电位为 100 mV 并可使性能稳定 2 年以上。使这类电极性能退化的重要原因是铂族金属活性催化表面被贱金属覆盖，导致释氢过电位升高。

镀 Pt 或以贵金属氧化物涂层的 Ti 电极主要用于电解食盐水溶液以生产氯气和烧碱，此外还用于生产氯酸盐、过氧化物、氯化氢、高氯酸盐，以及用于电解海水提取铀和碳钢镀锡、镀锌或镀铬以及为燃烧气体燃料的工厂清除 SO_x 等方面。如在生产氯酸盐过程中，阳极反应在高 pH 值（pH > 6，而在氯碱电解电池中 pH = 3 ~ 4）电解液中进行，RuO_2 有高的溶解度。为此，阳极采用含低 RuO_2 的 $TiO_2/RuO_2/AlSbO_4$（或 $RhSbO_4$）复合涂层。又如以 IrO_2 为涂层的电极可用于带钢镀锌，其电流密度可达 7 ~ 10 kA/m²。

5.3　阴极保护防护电极

通过阴极极化防护金属的方法可用于增加地下或水下金属体以及与腐蚀性化学介质相接触的金属体的稳定性，是一种有效的金属防腐方法。在这种方法中要求阳极氧化时所形成的化合物具有低的腐蚀速率，阳极导电性好，极化性低，稳定性与可靠性高，寿命长（20 年以上寿命），足够的机械强度以利于安装与维修时能经受外力作用，防护设计与使用要价格低廉等。Pt 正好具备这些性能，是理想的惰性阳极材料，只是价格太高。因此，通常以细 Pt 丝或 Pt 薄膜镀层方式使用，这里 Pt 丝或 Pt 膜起阳极作用，其阳极损失 1 ~ 2 μg/（A·h）。

作为 Pt 薄膜基体的材料有非导电材料（如塑料和陶瓷等）、活性金属（Ag、Cu 等）和 Ti、Ta、Nb 等金属。在陶瓷或塑料基体上镀 Pt 或 Pt – 50%Pd（质量分数）合金镀层，其抗腐蚀能力与 Pt 相当，成本很低，用作保护船舶的阳极时，电流密度达到 3 200 A/m²。以 φ6.3 mm 铜棒作基体，外镀 0.125 mm Pt 层，电流密度可达 1 900 A/m²。Ag 基体镀 Pt 阳极的性能优于 Cu 基体镀 Pt，因 Ag 与 Cl^- 离子作用，在金属表面形成 AgCl，显示相同保护作用。Ti、Ta、Nb 阳极极化时，表面形成高电阻致密氧化物层，电流只能通过镀 Pt 层，显示出与 Pt 阳极相似电化学性能，输出电流密度达 1 000 A/m²，损耗低，寿命长达 10 年以上。以细丝材使用的阳极有 Pt 丝、Pb – Pt 双电极丝（Pb 棒中插入 Pt 针）、Pb – 1%Ag、Pb – 6%Sb – 1%Ag（质量分数）合金丝等。

镀 Pt 阳极或 Pb – Pt 双电极及 Pb – Ag 合金电极等在阴极保护中有广泛的应用。我国万吨级以下的轮船采用以 Pb – Ag 为主的阳极，万吨级以上轮船则采用嵌 Pt 丝的铅银微铂电极。

贵金属还可用作化学电池电极材料和电位式气敏传感器电池电极材料，其相关内容请分别见本篇第 12 章和第 11 章。

6　化学纤维工业用贵金属喷嘴材料

化学纤维一般在强碱和强酸条件下生产，如尼龙纤维是通过喷丝头（喷嘴）将由氢氧化钠和黄原酸盐组成的黏性溶剂挤压到一个盛有硫酸、硫酸钠和氯化锌等絮凝剂的凝结溶液中制备。生产丙烯酸系纤维的黏性溶剂则含有浓氯化锌、硫氰酸钠、二甲基乙酰胺和浓硝酸等试剂，絮凝剂则为这些试剂的稀溶液。因此，生产各类化学纤维的喷丝头材料首先要有足够的抗腐蚀性，其次要有高强度、硬度和好的耐磨性以及好的加工性，再次就是经济耐用。表 12.17-10 列出了几种化学纤维的组成及可使用的喷丝头材料。

表 12.17-10　化学纤维与喷丝头材料

纤维类型	溶剂主要成分	絮凝剂主要成分	喷嘴材料
尼龙	氢氧化钠、黄原酸钠	硫酸、硫酸钠、氯化锌	Au – Pt、Pt – Rh、Ta、Ni 基合金
丙烯酸	浓氯化锌、硫氰酸钠、二甲基乙酰胺、浓硝酸	稀氯化锌、稀硫氰酸钠、稀二甲基乙酰胺、稀硝酸	Au – Pt、Pt – Rh、Ta、不锈钢

Au－Pt与Pt－Rh合金可以抵抗除王水以外几乎所有酸与碱的浸蚀，是制备喷丝头的首选材料。为了提高喷丝头的强度和耐磨性，常用Au－Pt合金中含Pt量高达30%～50%（质量分数）。Au－Pt合金具有高的加工硬化率。由于高Pt浓度的Au－Pt合金高温为单相固溶体，低温存在相分解与调幅分解，属沉淀硬化型合金，具有很强的时效硬化效应（见图12.17-2）。时效硬度与固溶处理温度有关，最佳的热处理工艺应是在1 150℃作固溶处理，然后在650℃作时效处理，这种处理可获得最高硬度。向Au－Pt合金中添加少量（质量分数0.5%～1.0%）Rh或Ir，可使加工态合金的硬度提高到300HV以上。Rh、Ir添加剂还具有细化晶粒的作用，同时还增大合金的延性。这对喷丝头是重要的性能，因为它承受0.1 MPa以上压力，必须具备一定延性以免破碎。Pt－Rh合金常用Pt－10%Rh（质量分数），它无沉淀硬化效应，故其强度性质和耐磨性低于Au－Pt合金。另外，由于Pt－Rh合金比Au－Pt的价格更贵，因此，Au－Pt合金在化学纤维制备中获得更广泛的应用，常用合金为Au－（30%～50%）Pt－（0.5%～1.0%）Rh（质量分数）。化学纤维喷丝头用Au－Pt和Pt－Rh合金的成分与强度性能列于表12.17-11。

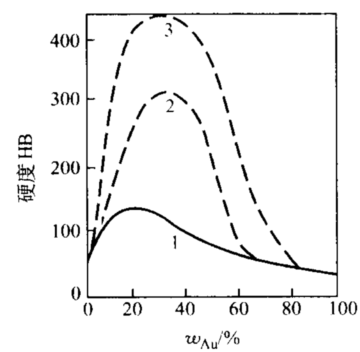


图12.17-2 Au－Pt合金的时效硬化曲线
1—从900℃淬火态硬度；2—从接近固相线温度淬火态；3—从接近固相线温度淬火后再时效态

表12.17-11 常用化学纤维喷丝头贵金属合金的成分与强度性能

合金（质量分数）/%	硬度 HV		强度/MPa		伸长率③/%
	加工态①	时效态②	加工态①	退火态③	
Pt－10Rh	180	—	760	340	38
Au－40Pt	200	370	780	550	28
Au－50Pt	240	420	800	600	20
Au－40Pt－0.5Rh	300	450	800	650	32

① 加工态：面积收缩率60%。
② 时效态：1 150℃作固溶处理，然后在650℃作时效处理。
③ 退火态：1 000℃退火15 min。

Au－Pt合金喷丝头常做成带法兰边的帽形，外径10～80 mm，高10～20 mm，材料厚度0.15～0.6 mm，用片材深冲制备。底部排列着1～10^5个圆形或异型孔，入口直径0.2～0.4 mm，出口直径0.04～0.15 mm。

7 玻璃工业用贵金属材料

7.1 玻璃生产与铂合金的作用

玻璃是非晶态无机材料，其熔体具有高黏度并对容器具有强的浸蚀性。这就要求熔融玻璃的容器材料应具有高耐蚀性与高强度。铂与铂合金是制备高级玻璃与玻璃纤维不可缺少的材料。表12.17-12列出了由铂与铂合金装置或容器制备的高级玻璃和玻璃纤维及它们的应用实例。

表12.17-12 采用铂与铂合金装置制备的高级玻璃及其应用举例

玻璃	应用领域	玻璃制品
高级光学玻璃	光学领域	透镜、棱镜、滤光镜
	通讯、信息领域	光学玻璃纤维、微型透镜
	电子、电器领域	电子管、真空管、集成电路屏蔽罩、涂层玻璃等
	生物技术领域	医学玻璃、生物玻璃
	机械材料领域	玻璃纤维、微晶玻璃
连续玻璃纤维	机械材料、结构材料	玻璃纤维、钢玻璃、玻璃纤维增强材料

7.1.1 高级玻璃制备

在这类玻璃制备过程中，Pt与Pt合金主要应用制作熔化玻璃的坩锅、搅拌器、电极和炉子内衬等。高级玻璃制备一般采用Pt与Pt合金坩锅熔化法，这可以保证玻璃纯度与质量。坩锅容积一般为50～100 L。也可以采用Pt和Pt合金制备的连续熔化装置大批量生产高级玻璃。所使用的Pt合金材料主要有：Pt、Pt－Rh合金、弥散强化Pt与Pt－Rh合金、Pt（或Pt－Rh合金）包覆Mo基合金（主要用作搅拌棒）等，工作温度约1 500℃。

7.1.2 连续玻璃纤维制备

连续玻璃纤维制备是将在Pt容器中熔融的玻璃经其底部漏嘴引出，由高速旋转轮牵引纺制成微米级丝径的细纤维的过程。其生产方法有再熔化法与直接熔化法。再熔化法是将早先生产的玻璃球或棒置入坩锅炉中再熔化。根据所使用炉型，它又可分为封闭炉法和开放炉法。图12.17-3是封闭炉法所使用的Pt容器，它既是玻璃球原料的加热器也是熔融玻璃的容器，熔融玻璃不与外部耐火材料接触，这可保证其不受外部杂质污染。容器底部称为漏板，漏板上排列着几百至几千个漏嘴，其结构示于图12.17-4。开放炉法是采用致密氧化锆或氧化铬等耐火材料制作容器（炉膛），用碳化硅作加热器熔化玻璃，底部漏板、漏嘴仍采用铂合金。这种方法的优点是大大节约铂合金，缺点是熔融玻璃易被污染。直接熔化法又称池窑法，玻璃原料在窑炉内直接熔化，熔融玻璃液经预热管道直接输送到各个漏板上并经牵引出纺制成连续纤维。此法可以大大节约能源与玻璃原料，大大增加玻璃纤维产量，也节约漏板铂合金用量，适于大规模生产。

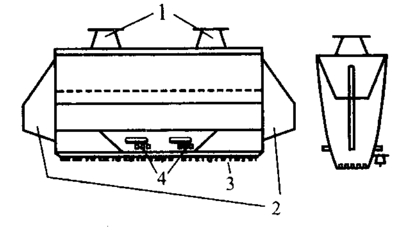


图12.17-3 封闭炉法所使用Pt合金容器
1—玻璃球进料；2—电极；3—漏嘴；4—热电偶

在连续玻璃纤维生产中，铂合金主要用作漏板、漏嘴、电极、容器壁、测温热电偶等，主要材料有：Pt、Pt－Rh合金、弥散强化Pt或Pt－Rh合金、Pt－Rh－Au合金、弥散强化Pt－Au或Pt－Rh－Au合金等。根据玻璃纤维成分不同，从碱性玻璃纤维、无碱玻璃纤维到特种玻璃纤维，漏板工作

温度介于 1 200 ~ 1 500℃。

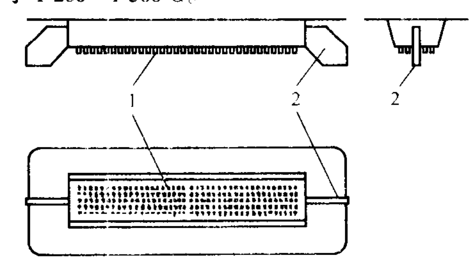


图 12.17-4　生产连续纤维的漏板结构示例

1—漏嘴；2—电极

7.1.3　光学玻璃纤维制备

光学玻璃纤维可分为石英纤维与复合纤维（或称普通光学纤维）。石英光学纤维制备不采用 Pt 合金材料。复合光学纤维是由光学玻璃制备，它一般由芯玻璃与外层包复玻璃组成，采用双铂坩锅法制备，即内层铂坩锅容盛熔融芯玻璃，外层铂坩锅容盛熔融包复玻璃，两种熔融玻璃通过同一漏嘴被引出"纺"成复合光学玻璃纤维。

7.2　玻璃与玻璃纤维生产用 Pt 与 Pt-Rh 合金

对用于玻璃工业的坩锅与漏板材料，最基本的要求是高化学稳定性。Pt 与 Pt－Rh 合金耐熔融玻璃浸蚀，也是惟一能在大气中工作至 1 600℃的金属与合金，因而是生产玻璃用坩锅与漏板的理想材料。Pt 与 Pt－Rh 合金价格虽然昂贵，但它们可反复再生利用，这可使生产成本大幅度降低。曾试图以陶瓷、Ni 基耐热合金、Pd 与 Pd 合金全部或部分取代 Pt 与 Pt－Rh 合金，均未获得成功，显示 Pt 与 Pt－Rh 合金的不可代替性。高的高温强度性质是另一项重要的性质。纯 Pt 的高温强度性质远不能满足要求，因而需要强化。Pt 的主要强化途径有固溶强化、弥散强化与其他形式复合强化等。

7.2.1　Pt 与 Pt-Rh 合金

作为高温结构材料，不仅要求基体金属有好的高温稳定性，也要求溶质元素有好的高温稳定性，如高的抗氧化与低挥发性能。在 Pt 的合金化元素中，只有 Rh 的高温稳定性与 Pt 相近。Rh 是 Pt 惟一稳定的高温固溶强化元素，Pt-Rh 合金也是最稳定的高温固溶体型合金。Pt-Rh 合金的强度性质随 Rh 含量增加而增大，但 Rh 含量增高到 30%（质量分数）以上时，合金加工变得困难。因此，在 1 300℃以下温度工作时宜选择低于 20% Rh（质量分数）的 Pt-Rh 合金，而在 1 400℃以上温度工作时宜选用高 Rh（≥25% Rh）的Pt-Rh合金。在 Pt-Rh 合金中添加少量 Zr、Hf 等元素可进一步提高合金高温强度性质；在高 Rh 合金中添加微量 Mo、Ir、Ru 等元素，借助其优先挥发可达到保护 Pt-Rh 基体和提高强度性质的目的。

玻璃坩锅与玻纤漏板在 1 200 ~ 1 500℃高温长期工作，合金挥发不仅导致坩锅漏板失重，而且损害玻璃制品性质。Pt、Rh 从而 Pt-Rh 合金的挥发失重远低于其他铂族金属及其合金。Pt 与 Pt-Rh 合金有相对低的电阻率，故使用电阻加热的坩锅或漏板只能以低电压大电流工作。提高 Pt 合金电阻率而不损害其他性质则是所希望的。在制备大型坩锅或漏板时应根据 Pt 与 Pt-Rh 合金的热膨胀，精确设计其结构并选择支撑的耐火材料，尽可能减小因热膨胀差异引起热应力。玻璃工业常用 Pt 与 Pt-Rh 合金的物理性能列于表 12.17-13。

在玻璃与玻纤生产过程中，Pt、Rh 和合金中杂质会溶入玻璃，严重时会使玻璃着色、闷光或使玻璃绝缘性能减退。尤其在生产光学玻璃与光学玻璃纤维时，只能使用纯 Pt 并严格控制其杂质含量，不能使用 Pt-Rh 合金，因 Rh 离子渗入玻璃使其着玫瑰红色。

表 12.17-13　玻璃工业用 Pt 与 Pt-Rh 合金的物理性能

合金（质量分数）/%		Pt	Pt－7Rh	Pt－10Rh	Pt－20Rh	Pt－30Rh	Pt－40Rh
熔点/℃		1 769	1 835	1 860	1 905	1 930	1 945
密度/g·cm³		21.45	20.6	20.1	18.8	17.7	16.7
硬度 HV		50	75	90	107	122	130
抗拉强度/MPa	20℃	147	270	284	440	500	564
	1 200℃	34	43	59	99	110	130
	1 400℃	<4	—	36	54	—	78
电阻率/μΩ·cm	20℃	10.6	—	18.4	22	—	17.5
	1 200℃	46.5	—	51.4	48.2	—	45
	1 400℃	50.5	—	55.3	51.6	—	—
热膨胀	1 200℃	—	—	1.013 1	1.012 5	1.012 1	1.012 8
	1 400℃	—	—	1.015 8	1.015 2	1.014 9	1.016 4
持久强度①/MPa		1.4	3.0	3.6	6.2	—	6.9

① 持久强度为 1 400℃/100 h 抗拉强度。

7.2.2　Pt－Rh－Au 合金

在生产连续玻璃纤维时，熔融玻璃对漏嘴材料的接触角是最重要的性质之一。若接触角太小，熔融玻璃在通过漏嘴时容易漫流，严重时使"纺"玻璃纤维过程不可能进行。在 1 200℃熔融玻璃对 Pt 的接触角很低，如中碱玻璃对 Pt 接触角仅 15°，无碱玻璃也仅 22°，这使纯 Pt 不能用作漏嘴材料。向 Pt 中添加 Au 和 Rh 可明显提高接触角，其中 Au 添加剂的作用更显著。向 Pt 中添加质量分数（7% ~ 10%）Rh，可提高接触角至 40°左右，而添加 3% Au（质量分数），可提高接触角到约 60°。向 Pt－Rh 合金中添加质量分数（3% ~ 5%）Au，可使接触角提高到 70°以上，如图 12.17-5 所示。向 Pt－Rh 合金中添加 Au，还可以提高合金的室温与高温强度性质及抗蠕变能力，但却增大合金的挥发失重。某些商用 Pt－Rh－Au 合金性能见表 12.17-14。Pt－Rh－Au 合金高的接触角，可以克服熔融玻璃漫流现象，实现漏嘴多孔密排。根据在 200 孔漏板上的工业实验，采用 Pt－Rh－Au 合金漏嘴，可以提高漏嘴密度 44%，减少 Pt 合金漏板面积约 18%，节约 Pt 合金用量约 20%，降低电耗约 30%。

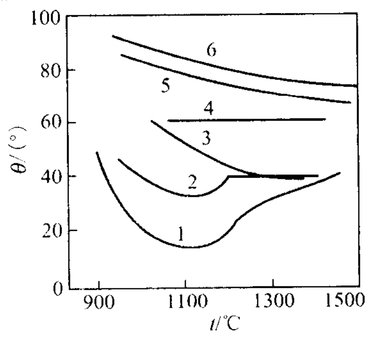


图 12.17-5　无碱玻璃对 Pt、Pt－Rh 和 Pt－Rh－Au 合金的接触角（θ）

1—Pt；2—Pt－10% Rh；3—Pt－40% Rh；4—Pt－3% Au；5—Pt－7% Rh－3% Au；6—Pt－10% Rh－5% Au（质量分数）

表 12.17-14　某些商用 Pt－Rh－Au 合金性能①

合金（质量分数）/%	Pt－7Rh－3Au	Pt－12Rh－3Au	Pt－10Rh－5Au
密度（20℃）/g·cm⁻³	20.42	19.68	19.8
电阻率（20℃）/μΩ·cm	21	24	23.8

续表 12.17-14

合金（质量分数）/%	Pt－7Rh－3Au	Pt－12Rh－3Au	Pt－10Rh－5Au
电阻温度系数(0～1 200℃)/$10^{-3}K^{-1}$	1.11	1.26	1.25
硬度 HV 20℃	116	140	130
抗拉强度/MPa 20℃ 1 200℃	330 55	400 65	410 70
与熔融玻璃接触角（1 200℃）	70°	＞70°	80°

① 中国贵研铂业公司产品性能。

7.2.3 弥散强化 Pt 与 Pt-Rh 合金

弥散强化是高温合金最常用最有效的方法，它是借助第二相微粒弥散分布在基体合金中而实现的。对 Pt 与 Pt－Rh 合金，弥散强化相可以是碳化物、金属间化合物和氧化物等。玻璃工业用弥散强化 Pt 合金通常采用氧化物作为弥散强化相。以 ZrO_2（质量分数 0.06% Zr）颗粒稳定化的 Pt、Pt－Rh、Pt－Rh－Au 合金称为 ZGSPt、ZGSPt－Rh 和 ZGSPt－Rh－Au 合金。0.3%ZrO_2（质量分数）颗粒稳定化的 Pt 或 Pt－Rh 合金称为 ZGS‘3’Pt 或 ZGS‘3’Pt－Rh 合金，因为在相同条件下，它们高温承受载荷的能力比第一代 ZGSPt 或 ZGSPt－Rh 合金高约 3 倍。以 Y_2O_3 颗粒稳定化的 Pt（或 Pt－Rh）合金称为 ODSPt 或 ODS Pt－Rh 合金，它们的结构与性能与 ZGSPt 或 ZGS Pt－Rh 合金相似。以 Zr、Y、Ca、Al 等微量元素的复杂氧化物弥散强化 Pt 或 Pt 合金被命名为 DPHPt DPHPt－Rh 和 DPHPt－Au 等。在弥散强化 Pt 中，尺寸细小（＜100 nm）的第二相粒子弥散分布对结构起着稳定化作用，从而可以细化晶粒，提高再结晶温度（提高 200～300℃）和强度性质，尤其是弥散强化合金具有高的力学稳定性与高温抗蠕变能力。由图 12.17-6 可见，ZGSPt 和 ZGSPt－10Rh（质量分数）在 1 400℃的抗蠕变能力分别高于 Pt－20Rh 和 Pt－40Rh（质量分数）合金，而 ZGS‘3’Pt 抗蠕变和承受载荷能力远远高于工业 Pt－40Rh（质量分数）合金。ZGSPt－Rh－Au 合金则兼有高的高温强度性质和高接触角特性。弥散强化 Pt 或 Pt 合金广泛用作玻璃工业的坩锅和漏板材料。ZGS、ODS 和 DPH 等弥散强化 Pt 与 Pt 合金可在大气中工作到 1 600℃以上高温。表 12.17-15 列出了 ZGS 和 ODSPt 的某些基本物理性质，表 12.17-16 列出了 DPHPt 和 Pt 合金的在 1 600℃的持久强度。与普通 Pt 和 Pt－Rh 合金相比较，显然，ZGS、ODS 和 DPHPt 和 Pt－Rh 有更高的高温强度性质。

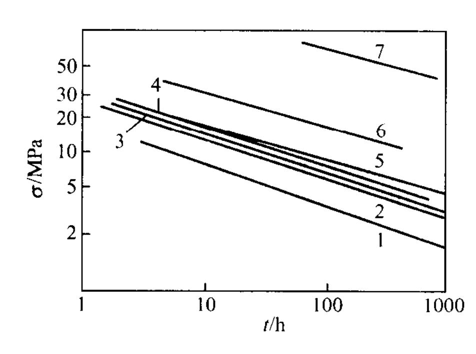


图 12.17-6 ZGSPt 与 Pt－Rh 合金的应力断裂特性曲线（温度 1 400℃）

1—Pt－10Rh；2—Pt－20Rh；3—ZGSPt；4—ZGSPt－10Rh－5Au；5—Pt－40Rh；6—ZGSPt－10Rh；7—ZGS‘3’Pt（质量分数）

表 12.17-15 弥散强化 Pt 与 Pt 合金的基本物理性质

合金(质量分数)/%	ZGSPt	ODSPt	ZGSPt－5Rh	ZGSPt－10Rh
密度（20℃）/$g·cm^{-3}$	21.38	21.28	20.6	19.8
电阻率（20℃）/$\mu\Omega·cm$	11.12	10.8	—	21.2
电阻温度系数 α(0～100℃)/$10^{-3}K^{-1}$	3.1	3.9	—	1.6
硬度 HV	60	55	95	110
抗拉强度/MPa 20℃	185	200	290	360
1 200℃	38	—	—	—
1 400℃	28	—	—	—
持久强度①/MPa	9	11	10	14
伸长率（20℃）/%	42	40	24	30

① 持久强度为 1 400℃/100 h 抗拉强度。

表 12.17-16 DPHPt 和 Pt 合金在 1 600℃的持久强度①

合金（质量分数）/%	Pt	DPHPt	Pt－10Rh	DPHPt－10Rh	Pt－5Au	DPHPt－5Au	Pt－20Rh
持久强度/MPa	0.9	5.0	2.4	7.5	1.3	5.0	4.5

① 持久强度为 1 600℃/100 h 抗拉强度。

7.2.4 复合材料

玻璃与玻纤工业中使用 Pt 合金复合材料有多种形式。

1）Pt/ZGSPt（或 ZGSPt－Rh）或 Pt/耐热材料复合材料 以高级耐火材料或弥散强化 Pt（或 Pt－Rh 合金）为支持体，以纯 Pt 为内衬所组成的复合坩锅或炉膛，用于熔化光学玻璃，以避免杂质污染玻璃熔体。

2）Pt（或 ZGSPt）/Mo 包复材料 熔融玻璃搅拌棒需要高的高温强度，常用 Mo 合金制作。为避免 Mo 合金氧化和污染玻璃熔体，在 Mo 或 Mo 合金棒外需包复 Pt 或弥散强化 Pt，中间涂布氧化铝层或稳定化的 ZrO_2 层以阻挡扩散，因而形成 Pt/Al_2O_3/Mo 或 Pt/ZrO_2/Mo（或 Mo 合金）包复材料。实验证明，以 Mo－Zr 合金为芯棒，以喷射 Zr 或稳定化 ZrO_2 为阻挡层，外面包复 Pt 或 Pt 合金所组成的复合棒材用作 1 400℃熔融玻璃搅拌棒具有大于 2 300 h 的使用寿命，比 Pt/Mo 复合棒的寿命高约 5 倍。

3）弥散强化 Pt（或 Pt－Rh）/Pd/弥散强化 Pt（或 Pt－Rh）三明治复合材料 通常按（15%～25%）：（70%～50%）：（15%～25%）比例组成，它既保持了弥散强化 Pt（或 Pt－Rh）高的高温强度性质，又可节约 50%～70%弥散强化 Pt（或 Pt－Rh），而且降低了复合材料密度，是一类经济合理的高温结构材料。它们的密度和高温抗蠕变性能可参见表 12.4-57。这里的弥散强化 Pt（或 Pt－Rh）可以是 ZGS 型、ODS 型或 DPH 型。这类三明治复合材料除用于制作熔化玻璃的坩锅与漏板材料之外，还可用于制作熔化铁氧体、铌酸锂等熔点较低晶体材料的坩锅以及耐高温耐腐蚀实验器皿等。

8 硝酸工业用贵金属

硝酸是制备化肥、炸药、塑料、染料等化工产品的原料。我国是农业大国，氮肥消费量世界第一。因此，硝酸工业在国民经济中占重要地位，硝酸生产也是铂合金的主要用户之一。铂族金属及其合金主要用做催化剂与捕集材料。

8.1 Pt 合金催化剂

现代硝酸生产方法是 W. Ostwald 于 1908 年发明的氨氧化法，即将按一定比例混合的空气与氨混合物预热（200～250℃）后通过氧化催化剂，氨被氧化生成 NO，NO 被剩余空气进一步氧化生成 NO_2，NO_2 被水吸收形成硝酸。其反应式为

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O + 907\ kJ$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 + 112.6\ kJ$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO + 136\ kJ$$

正常的氨氧化反应是放热反应，一旦气流被点火，依靠反应所释放热量即可达到热平衡，催化剂自身可维持 750～950℃工作温度。

铂族金属具有未填充的空 d 轨道，表面易于吸附反应物质，且吸附强度适中，恰能使其分子的电子与几何结构发生变化，形成中间"活性化合物"，促使反应速度加快。正是这种原因，铂族金属成为优良的氨氧化反应催化剂并能抵御强氧化气氛的氧化。因此，最初选择 Pt 做催化剂。随着硝酸生产规模扩大和工作压力增大，纯 Pt 的高温强度明显不能满足要求。在 20 世纪 40 年代开发了 Pt－Rh（质量分数 7%～10% Rh）合金催化剂。20 世纪 50～70 年代，俄罗斯采用（4%～15%）Pd（质量分数）取代部分 Pt 与 Rh，并添加少量 Ru 作增强增韧剂。20 世纪 90 年代，我国研制与开发了以稀土金属（RE）改性的 Pt－Pd－Rh 催化合金。现在，世界各国用于氨氧化催化剂的主要合金有：Pt－10%Rh、Pt－4Pd－3.5Rh、Pt－5Pd－5Rh、Pt－15Pd－3.5Rh－0.5Ru、Pt－4Pd－3.5Rh－RE、Pt－12Pd－3.5Rh－RE（质量分数）等。我国硝酸工业最常用的催化剂合金的力学性能列于表 12.17-17，它们在不同类型氨氧化装置中的主要参数列于表 12.17-18。

表 12.17-17　常用氨氧化催化剂合金的力学性能

合金（质量分数）/%	密度 /g·cm⁻³	900℃退火态		细丝连续退火态①	
		σ_b/MPa	伸长率/%	σ_b/MPa	伸长率/%
Pt－10Rh	20.1	260	16	340	12～16
Pt－4Pd－3.5Rh	20.5	240	16	340	7～12
Pt－4Pd－3.5Rh－RE	19.0	360	18	380	18

① 在 ϕ0.09 mm 细丝上测定。

表 12.17-18　不同氨氧化装置中 Pt 合金催化剂的主要参数

参数	常压装置	中压装置	高压装置
工作压力/MPa	0.1	0.3～0.5	0.7～1.0
铂网温度/℃	780～850	850～900	900～940
原料中氨浓度（体积分量）/%	11.5～12.5	10.5～11.0	8.5～10.5
催化网数目/层	1～3	5～10	≤30
氨转化率①/%	96～99	95～97	94～95
铂耗②/g·t⁻¹	0.047～0.1	0.10～0.20	0.2～0.4
氨耗②/kg·t⁻¹	—	280～300	—
正常工作时间①/月	10～12	4～6	1.5～3
捕集网数目/层	1～3	3～5	5～10

① 长期工业应用证明，表中所列三种催化剂中，以稀土（RE）改性的 Pt－Pd－Rh 催化合金的铂耗与氨耗最低（取表中最低值）而使用寿命最长。

② 铂耗为生产每吨硝酸催化网所损耗的 Pt；氨耗为生产每吨硝酸所消耗的氨。

氨氧化催化剂是由 Pt 合金细丝织造的网，通称催化网。标准网是由直径 0.09～0.06 mm 细丝织成的英制 80 目（即 1 024眼/cm²）网，其网径大小视氨氧化装置而定。对于由 Pt－4Pd－3.5Rh 合金丝织造的催化网，俄罗斯制定了 ГОСТ13498—1968、ГОСТ3193—1974 等标准。参照这些标准，我国化工行业制定了 HG1－1530～1531—1983 标准和 HG2271.1—1992 标准，规定了在硝酸生产中使用的 S201 型铂催化剂的技术要求、试验方法和检验规则。按 HG2271.1—1992 标准，表 12.17-19 和表 12.17-20 列出了对催化合金的成分和催化网的质量要求。

表 12.17-19　Pt－4Pd－3.5Rh 催化合金的成分与杂质（按 HG 2271.1—1992 标准）

主成分含量(质量分数)/%			杂质含量（质量分数）/%			
Pt	Pd	Rh	Fe	Ni＋Cu＋Cr	Sn＋Zn	总杂质含量①
92.1～92.9	3.6～4.0	3.5～3.9	≤0.015	≤0.02	≤0.01	≤0.095

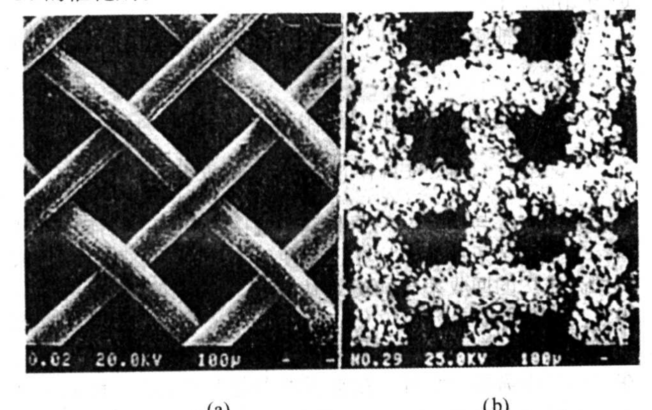
① 杂质总含量系指 Al、Bi、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Pb、Sn、Zn 含量之和。

表 12.17-20　我国 S201 型硝酸生产用铂催化网质量标准（按 HG2271.1—1992 标准）

丝径/mm	丝抗拉强度/MPa	丝伸长率/%	网孔数/孔·cm⁻²	网径公差/mm	网质量/g·m⁻²
0.09	≥343	7～12	$1\,024^{+65}_{-63}$	ϕ^{+10}_{-5}	804～956

在高温氨氧化反应环境中，Pt 合金被氧化，其中 Pt 形成挥发性氧化物 PtO_2，Rh 形成非挥发性氧化物 Rh_2O_3。大部分挥发性氧化物被气流带走，加上少量的金属挥发与机械损失，造成催化网失重。另一方面，在催化网上的部分 PtO_2 被残留氨或被 Pd 还原为 Pt，又返回并沉积在催化网表面上，通过形核与长大过程，形成菜花状结构。这使催化网合金丝由平滑逐渐变粗糙（见图 12.17-7 所示），合金的成分也发生变化，这就是催化网的腐蚀与结构再造。在催化网上形成的非挥发性氧化物 Rh_2O_3 覆盖在合金丝材表面，使合金丝材表面 Rh 浓度升高，Pt 浓度降低，催化活性逐渐减退。因此，催化网应定期进行活化处理使之恢复催化活性。当失重超过其原重 15%以上时，催化网应报废并进行回收提纯处理，经再熔炼、加工和织造成新网使用。

氢氰酸生产也采用 Pt 合金作催化剂。因其使用温度更高（1 100～1 200℃）和腐蚀性更强及相对使用量较小，所用催化剂主要为 Pt－10%Rh（质量分数）合金，未采用含 Pd 的催化剂。



(a)　　(b)

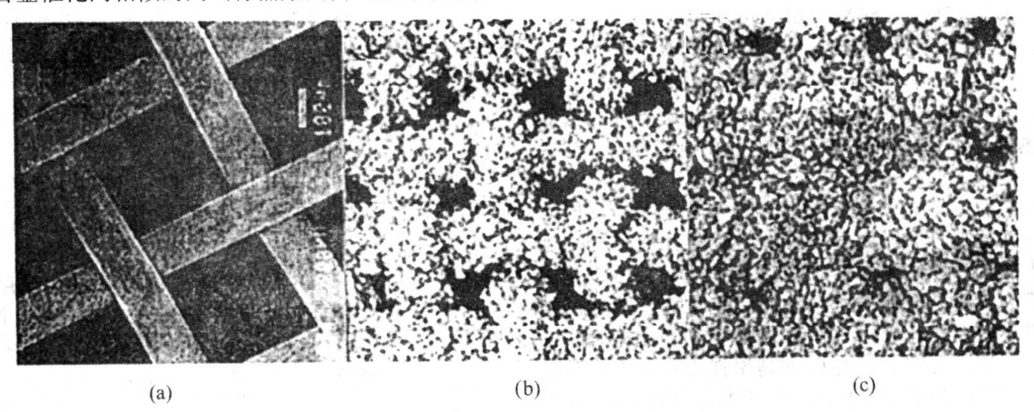
图 12.17-7　Pt－4Pd－3.5Rh 合金催化网新网（a）和使用后残网（b）

8.2 Pd 合金捕集网

铂网在生产中因高温氧化形成挥发性氧化物 PtO_2 而造成铂损耗。虽然生产 1 t 硝酸的铂耗很少（见表 12.17-18），但因硝酸产量高，所造成的铂耗相当可观。考虑到金属铂的

价格，在硝酸生产成本中铂耗已成为仅次于氨耗的第二大因素。因此，在硝酸工厂回收损失的铂已成为降低硝酸成本的重要问题。

有许多方法可以回收催化网损失的铂，如机械过滤器回收法和钯合金捕集网回收法等。由于捕集网法回收率高，现代普通采用钯合金捕集网回收铂。此法是将 Pd 或 Pd 合金丝织造成与 Pt 合金催化网相似的网（称捕集网），置于氨氧化炉中铂网之下。铂网上形成的 PtO_2 蒸气被气流输运到 Pd 捕集网表面，PtO_2 被 Pd 蒸气还原为 Pt（$PtO_2 + 2Pd \rightarrow Pt + 2PdO$），被还原的 Pt 沉积到 Pd 网表面并迅速与 Pd 合金化，形成 Pd（Pt）固溶体。取出 Pd 捕集网并进行提纯与分离，得到纯净 Pd（Pt）合金料或纯 Pt、Pd 金属料，达到回收 Pt 的目的。



(a)　(b)　(c)

图 12.17-8　Pd－5Ni 合金捕集网新网（a）、使用 5 个月（b）和 8 个月（c）后回收 Pt 的形貌

理论分析与工业实验证明，纯 Pd 具有最高回收率。纯 Pd 高温强度低，固发展了一系列 Pd 基合金。合金化虽可提高强度，但却使回收率有所降低。最早使用 Pd－（5%～20%）Au（质量分数）合金（常用 Pd－20%Au）作为捕集网材料。因 Au 价格昂贵，随后又发展了不含 Au 的 Pd 基合金，即以Ⅷ族或 IB 族元素取代 Au 的 Pd 合金，主要有 Pd－（5%～20%）Ni、Pd－（5%～10%）Cu（质量分数）等合金或以少量稀土或 Rh 等元素增强的 Pd 合金。以这些合金制作的捕集网现在广泛用于硝酸工厂回收铂。图 12.17-8 示出了在中压氨氧化炉中 Pd－5%Ni（质量分数）合金捕集网使用 5～8 个月回收 Pt 的形貌。在不同类型氨氧化装置中正常使用捕集网数目列于表 12.17-18。对于氨的转化，尤其在较低温度下，Pd 是最活泼的金属。因此，安装 Pd 合金捕集网后可提高氨氧化率 0.5%～1.5%。在捕集回收 Pt 的过程，Pd 网也有损耗，其 Pd 损耗/回收 Pt 之比值与 Pt 网负载有关：对常压炉该比值为 20%～25%，中压炉为 30%～35%，高压炉为 40%～45%。

钯合金捕集网回收 Pt 的效率可用回收率 η 或以回收常数 K_r 表示：

$$\eta = （捕集网回收的\ Pt/催化网损失的\ Pt）\times 100\%$$

$$K_r = （回收的\ Pt\ 质量/新捕集网质量）\times 100$$

总回收率与单层网的回收率和网层数有关，因而也与氨氧化装置生产条件有关。在正常使用条件下，常压炉、中压炉和高压炉的回收率 η 可分别达 60%、65%～75%和75%～80%。从经济效益分析，$K_r = 60～80$ 是获得高效益需要达到的指标。要达到 $K_r = 80$，在高压反应炉中只需要 20～75 天，在中压炉中需要 9 个月，在常压炉中则需要 4 年。可见在高压炉中采用 Pd 合金捕集网回收 Pt 的经济效益最高。另一方面，采用细丝径捕集网可以减少 Pd 合金用量，缩短使用时间，提高效益，比如 Pd 合金丝径减小 30%，达到 $K_r = 80$的时间可减少约 40%。

对 Pd 合金丝材的技术性能和 Pd 合金捕集网的质量，我国尚未制定专门的技术标准，一般参照铂合金催化网的技术标准（HG2271.1—1992 标准）执行。

9　贵金属纳米材料

9.1　贵金属纳米材料

纳米材料是指其结构单元至少在一个方向上具有纳米尺度的材料。贵金属纳米材料包括纳米颗粒（含粉末颗粒、胶体和原子簇等）、纳米丝材（棒）、纳米薄膜和纳米复合材料等。它是纳米材料与纳米技术中最具活力与创新性的一个重要分支。

9.1.1　贵金属纳米颗粒材料

一般认为粒径小于 100 nm 的颗粒为纳米颗粒或超细颗粒。按其粒径，纳米颗粒可分为三个等级：粒径介于 10～100 nm 者称大超细颗粒，介于 2～10 nm 者称为中超细颗粒，小于2 nm者称为小超细颗粒，亦即原子簇（clusters），而纳米颗粒的分散体系即是胶体。所有贵金属及其合金都可以并已经通过适当物理或化学方法制备成纳米颗粒（粉体）、胶体或原子簇。主要制备方法有还原剂还原法、微乳液还原法、辐射还原法、光化学还原法、电化学还原法、超声化学合成法、胶体化学法、金属蒸气合成法等。

9.1.2　贵金属纳米纤维与管材

在真空中以电子束轰击贵金属产生原子簇并沉积在相对惰性的高度定向热解石墨基体表面，贵金属原子簇优先在石墨台阶上形成并沿台阶生长和形成直径 1～3 nm 的原型贵金属（Ag、Au、Pt 等）纳米丝。图 12.17-9 示出了原型银纳米丝。在真空中以电子束轰击贵金属薄膜上的孔洞并剥离原子可制备贵金属纳米管，如已制备其直径 0.6 nm 的 Au 纳米管。

9.1.3　贵金属纳米晶体材料

采用惰性气体凝聚法制备贵金属纳米粉末并原位加压成形可制得贵金属及其合金纳米晶块体材料。由此方法制备的 Ag 合金与 Pd 合金纳米晶体材料的理论密度达 95%～98%。采用非晶态合金晶化法，可将贵金属非晶态合金如 Pd－Si、Pd－Cu－Si、Pd－Ag－Si 等制备成纳米晶体材料。

9.1.4　贵金属纳米复合材料

它是指将贵金属纳米材料置于基体中所形成的复合材料，包括颗粒复合、纤维复合、原子簇组装复合等形式。

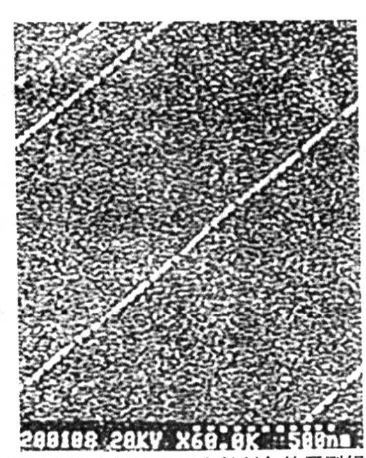


图 12.17-9　在石墨台阶上通过原子生长制备的原型银纳米丝的 SEM 像

1）复合纳米粒子　先制备纳米粒子晶种，以化学还原法可制备复合贵金属纳米粒子，如 Ag/Au、Ag/Pd、Ag/Cu、Au/Ag、Pt/Ru、Pd/Au/Ag 等复合纳米粒子。

2）贵金属纳米粒子/载体复合材料　采用浸渍法、共沉积法、共溅射法、化学气相沉积等方法，将贵金属及其合金或化合物的纳米粒子弥散分布在氧化物、沸石、炭、玻璃、聚合物等载体中形成的复合材料，如 Ag/Al_2O_3、Au/TiO_2、Pt/C、Pd/TiO_2、RuO_2/SiO_2 等。

3）纳米介孔固体填充材料　贵金属纳米粒子、棒、丝填充到纳米介孔基体中形成的复合材料，介孔基体有碳纳米管、SiO_2、Al_2O_3、MgO 等，如 Ag 填充 SiO_2，Au、Pt、Pd、Pt/Ru 等填充碳纳米管等形成的复合材料。

4）贵金属纳米粒埋藏于氧化物薄膜所形成复合材料，如粒径 5 ~ 80 nmAg 和 Au 粒子埋藏在 BaO、Cs_2O、稀土氧化物薄膜并形成迷津结构的复合材料。

5）原子簇组装式或阵列式复合材料　在超真空中采用激光蒸发或溅射方法制造贵金属原子簇，再选择一定尺寸的原子簇单分散组装排列在基体上，形成纳米组装模式复合材料或阵列材料，如 Pd/C、Pd/MgO、Au/MgO、Agn（$n \leqslant 21$）/Mg（100）/Mo（100）自组装材料，纳米 Ag 单颗粒/Si 阵列材料等。

6）纳米纤维增强型复合材料　对于具有两相结构的贵金属合金，通过大变形原位复合技术可制备纳米纤维增强复合材料，如 Ag 纳米纤维/Cu（或 Au）、Pt 纳米纤维/Au 等。

9.2　贵金属纳米材料的性质

纳米粒子与薄膜材料所具有的独特的体积效应、表面效应、量子效应和量子隧道效应，使这类材料产生其实体材料不具备的特异热学、光学、电学、力学、磁学、化学性质。

1）热学性质　由于单位面积所具有的大的表面积和表面能，纳米颗粒材料具有低熔点，其熔点降低幅度 ΔT（$\Delta T = T_{mb} - T_{mn}$，$T_{mb}$ 是实体金属熔点，T_{mn} 为纳米颗粒熔点）可近似表示为：$\Delta T = 2\gamma T_{mb}/rdH_b$。这里 γ 是固 - 液表面张力，H_b 是实体金属熔化热，d 是密度，r 是颗粒半径。显然颗粒直径（$2r$）越小，ΔT 值越大。对于 Au，当 $r = 14$ nm 时，Au 颗粒的熔点 $T_{mn} = 1\,229$ K，相对实体 Au 的熔点降低 107 K。Ag 纳米颗粒材料在373 K即可开始熔化。低的熔点使贵金属纳米粉体材料在较低温度即可实现烧结致密化。

2）电学性质　大超细颗粒仍显示固态金属特性，能保持甚至改善导电性能。将纳米 Ag 粉在 150℃ 氢气中烧结 30 min，其电阻率从 30.5 $\mu\Omega \cdot$cm 降低到 16.8 $\mu\Omega \cdot$cm。随着颗粒尺寸减小，导电性降低，如已发现 100 个原子以下的 Au 原子簇呈电绝缘性。

对于纳米晶块体材料，由于晶格畸变和晶界面积增大使电子散射增大，这使得其电阻率增高和电阻温度系数降低。纳米晶尺寸越小，这种趋势越大。

3）力学性能　根据 Hall - Petch 关系，纳米晶块体材料比常规材料有更高强度性质。如 Ag 纳米晶块体材料硬度比粗晶 Ag 的硬度提高约 30%。另一方面，以 Ag 纳米纤维增强的 Cu - Ag 原位纤维复合材料具有高强度（$\sigma_b > 1.5$ GPa）和高导电率（> 60% IACS）。

4）光学性质　纳米材料的光学性质与其形态有关。Ag、Au、Pt 等纳米粉末对可见光反射率 < 1%（因而呈黑色），而对红外光的反射率低于 10%。这种性质使 Au 黑被用做太阳能选择吸收膜。Ag 原子簇是非线性光学介质，对不同波长可产生共振、分频与倍频散射。

Ag 纳米粒子/SiO_2 介孔固态复合材料的光吸收谱具有直接带隙半导体特性并呈现透明与不透明可逆变化。原始复合体呈透明浅黄色，在室温大气中暴露，复合体变为不透明，经 300℃退火后又转为透明。这归因于介孔固体中 Ag 纳米粒子的氧化和氧化物分解。Pd/Y 纳米复合膜在吸氢过程中逐渐由金属态转变为半导体和黄色透明膜，具有与 Ag 相似的光转换效应。

5）透氢性质　Pd 与 Pd 合金是优良的透氢材料，纳米尺寸的 Pd 膜则具有更高的透氢性能。H_2 在纳米 Pd 膜中的扩散率比在单晶 Pd 中提高 10 倍。另一方面，H_2 在纳米晶体 Pd 中的溶解度比在 Pd - Si 非晶态合金中高 1 ~ 2 个数量级，这归因于纳米晶 Pd 的晶界结构更“开放”和 H_2 在晶界的溶解。纳米晶 Pd - Y 合金可抑制晶粒长大和 Pd - H 系中的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。

6）催化性质　高的催化活性是铂族金属的固有特性，纳米材料高表面活性使铂族金属的催化活性进一步提高，主要用于氢化、氧化、脱氢、氢解及合成等反应过程。实体 Au 只有弱催化性，但 Au 纳米材料显示了高的催化活性。在某些化学反应中，Au 纳米材料的催化活性与选择性超过了 Pt、Pd 等铂族金属。试验证明，Au 纳米颗粒/氧化物载体催化剂适用于气相反应，而 Au 纳米颗粒/碳载体催化剂则更适用于液相反应，且当催化剂中纳米 Au 粒径取 2 ~ 5 nm（对气相反应）或 7 ~ 8 nm（对液相反应）时，催化剂可达到最高活性。

9.3　贵金属纳米材料的应用

1）纳米催化剂材料　贵金属固有的催化活性和纳米材料巨大的表面效应相结合，使所有形式的贵金属纳米材料包括颗粒、胶体、载体复合材料与纳米组装复合材料都是优良的催化剂材料。如 Pt 纳米材料用于催化聚合物氢化、还原及合成；Rh 纳米材料用于催化烃的氢化反应；Pt（或 Pd）/TiO_2 光催化剂用于净化水与空气；Au 纳米材料催化剂用于乙炔的氯氢化反应、CO 低温氧化、烯烃的羰化反应等。贵金属纳米催化材料是最有发展前景的一类新材料。

2）纳米微电子元件材料　使用 Ag 纳米粉末可以制备具有优良表面状态和稳定电阻的导电带，其性能优于由普通 Ag 粉制备的导电带。采用纳米 Ag 粉代替微米 Ag 粉制备导电胶，可节约 50% Ag 粉。用直径 1 ~ 3 nm 的 Ag、Au 原子簇长丝或纳米管装配微电子元件可大大提高分辨率和实现微型化。Ag、Au、Pd、Pt、RuO_2 等原子簇经任意剪裁排列与组装可制作纳米电路和其他纳米结构。

3）纳米光学材料　贵金属纳米微粒和薄膜可作红外反射材料；Ag/SiO_2、Pd/La、Pd/Y 等纳米复合材料可作光转换材料；Ag 纳米粒子/玻璃可作非线性光学材料。纳米 Ag 粒子/Cs_2O 和纳米 Ag 粒子/BaO 迷津结构复合材料是超快时间

响应的复合介质光电发射材料。

4）传感电极材料　贵金属纳米粒子与薄膜的高催化活性和极大薄膜效应使之对环境中热、光、温度、湿度的变化极为敏感，是性能优良的传感器电极材料。Pt（或 PtCo）纳米粒子/C 复合材料是燃料电池电极材料。

5）纳米晶透氢材料　纳米晶体 Pd 与 PdY 合金膜是高效透氢材料。

6）低温绝热材料　粒径 40～80 nm Ag 粉可用作低温 He^3 - He^4 稀释制冷装置热交换器的绝热材料，可使温度从 10 mK 降低至 2 mK 甚至接近亚 mK。

7）纳米高强材料　贵金属纳米晶体合金可发展为高强材料。以 Ag 纳米纤维增强 Cu 基或以 Cu 纳米纤维增强 Ag 基复合材料可发展为高强度和高导电率材料。

贵金属纳米材料是一类正在深入研究与发展的新型材料，它的许多新的性能与应用正在和将被逐步开发与显示出来。像贵金属传统材料一样，贵金属纳米材料将在高新技术和工业应用中创造新的辉煌。

编写：宁远涛（昆明贵金属研究所）

参考文献

1 Gold Fields Mineral Services (GFMS). Gold Survey 2002. London: Gold Fields Mineral Services Ltd, 2002
2 Gold Fields Mineral Services (GFMS). World Silver Survey 2002. Washington: Th Silver Institute, 2002
3 Gold Fields Mineral Services (GFMS). World Silver Survey 2003—A Summary. London: Gold Fields Mineral Services Ltd, 2003
4 Gold Fields Mineral Services (GFMS). First Quarter 2003—Gold Supply & Demand Balance. London: Gold Fields Mineral Services Ltd, 2003
5 黎鼎鑫，张永俐，袁弘鸣主编．贵金属材料学．长沙：中南工业大学出版社，1991
6 黎鼎鑫，王永录主编．贵金属提取与精炼．长沙：中南工业大学出版社，1991
7 陈景编著．铂族金属化学冶金——理论与实践．昆明：云南科技出版社，1995
8 刘时杰编著．铂族金属矿冶学．北京：冶金工业出版社，2001
9 Gold Fields Mineral Services (GFMS). Gold Survey 2003. London: Gold Fields Mineral Services Ltd, 2003
10 Tom Kendall. Platinum 2002. London: Johnson Matthey Public Limited Company (JM), 2002
11 Tom Kendall. Platinum 2003. London: Johnson Matthey Public Limited Company (JM), 2003
12 Cottington I E. "Palladium; or, New silver". Platinum Metals Review, 1991, 35 (3): 141 ~ 151
13 Cottington I E. Platinum in South Africa, a Review. Platinum Metals Review, 2000, 44 (2): 56 ~ 57
14 ASM International Handbook Committee. Metals Handbook: Volume 2, Nonferrous Alloys and Special - Purpose Materials. 10th ed. Austin in USA: ASM International, 1990
15 Benner L S, Suzuki T, Meguro K, Tanak S. Precious Metals Science and Technology. 1st ed. Austin in U S A: The International Precious Metal Institute, 199
16 李东亮．银、金、铂的性质及其应用．北京：高等教育出版社，1998
17 Massalski T B, Okomoto H. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM International Materials Park, 1990
18 何纯孝，周月华，王文娜．贵金属合金相图第一补编．北京：冶金工业出版社，1993
19 宁远涛，赵怀志．Ag与周期表元素的相互作用及键参数分析．贵金属，2002，23 (2)：38 ~ 46
20 宁远涛．贵金属与稀土金属的相互作用 (Ⅱ)．贵金属，2002，21 (2)：46 ~ 52
21 宁远涛，文飞，赵怀志，邓德国．高纯 Ag 与 Ag - RE 合金的回复与再结晶．贵金属，1998，19 (4)：4 ~ 10
22 杨富陶，周世平，李季，张明德．微量 Mn 对纯 Ag 的性能影响．贵金属，2002，23 (4)：29 ~ 32
23 杨富陶，刘泽光，唐敏．抗时效软化的银材．贵金属，1992，13 (3)：22 ~ 25
24 赵怀志，宁远涛．金．长沙：中南大学出版社，2003
25 Thompson D. New Advance in Gold Catalysis. Gold Bulletin, 1996, 29 (3): 105 ~ 120
26 Jacobson D M, Harrison M R, Sangha S P S. Stable Strengthening of 990 - Gold. Gold Bulletin, 1996, 29 (3): 95 ~ 100
27 Corti C W. Metallurgy of Microalloyed 24 Carat Golds. Gold Bulliten, 1999, 32 (2): 39 ~ 47
28 Ning Yuantao. Alloying and Strengthening of Gold via Rare Earth Metal Additions. Gold Bulletin, 2001, 34 (3): 77 ~ 87
29 宁远涛．贵金属与稀土金属的相互作用 (Ⅰ) Au - RE 系．贵金属，2000，21 (1)：42 ~ 51
30 宁远涛．合金元素对 Au 的强化效应与应用．贵金属，2002，23 (3)：51 ~ 56
31 Arblaster J W. Thermodynamic Properties of the Platinum Metals on ITS - 90. Platinum Metals Review, 1996, 40 (2): 62 ~ 63
32 Arblaster J W. The Discoverers of the Platinum Isotopes. Platinum Metals Review, 2000, 44 (4): 173 ~ 178
33 Wolff I M, Hill P J. Platinum Metals - Based Intermetallics for High - Temperature Service. Platinum Metals Review, 2000, 44 (4): 158 ~ 166
34 Arblaster J W. Thermodynamic Properties of Platinum on ITS - 90. Platinum Metals Review, 1994, 38 (3): 119 ~ 125
35 Arblaster J W. Crystallographic Properties of Platinum. Platinum Metals Review, 1997, 41 (1): 12 ~ 21
36 Baoyuan Wu, Ge Liu. Platinum: Platinum - Rhodium Thermocouple wire. Platinum Metals Review, 1997, 41 (2): 81 ~ 85
37 Fischer B, et al. High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals. Platinum Metals Review, 1999, 43 (1): 18 ~ 28
38 Merker J, et al. High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals. Platinum Metals Review, 2001, 45 (2): 74 ~ 82
39 Qiaoxin Zhang, Dongming Zhang, et al. Microstructure and Properties of Some Dispersion Strengthened Platinum Alloys. Platinum Metals Review, 1995, 39 (4): 167 ~ 171
40 Flanagan T B. Hydrogen in Disordered and Ordered Palladium Alloys. Platinum Metals Review, 1993, 37 (1): 26 ~ 37
41 Flanagan T B. Exploring Lattice Defects in Palladium and Its Alloys Using Dissolved Hydrogen. Platinum Metals Review, 2001, 45 (3): 114 ~ 121
42 Ning Yuantao. Alloying and Strengthening Effect of Rare Earths in Pallladium. Platinum Metals Review, 2002, 46 (3): 108 ~ 115
43 Zhang Kanghou, Chen Lili. The Phase Diagram of Pd - Pr Below 50at.% Pr. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 184: L9 - L14
44 Zhang Kanghou, Chen Lili. Room Temperature and 750℃ Isothermal Section of Ag - Pd - Gd Phase Diagram. Acta Metallurgica Sinica, 1990, B3 (2): 131 ~ 133
45 Arblaster J W. Crystallographic Properties of Rhodium. Platinum Metals Review, 1997, 41 (4): 184 ~ 189
46 Fleischer R L. Intermetallic Compounds for High - Temperature Structural Use. Platinum Metals Review, 1992, 36 (3): 138 ~ 145
47 Baoyuan Wu, Ge Liu. Platinum: Platinum - Rhodium Ther-

mocouple wire. Platinum Metals Review, 1997, 41 (2): 81 ~ 85

48 美国金属学会主编. 金属手册: Vol. 3. 陈瑞宁等译. 第9版. 北京: 机械工业出版社, 1991

49 本乡成人监修. 贵金属の科学. 东京: 田中贵金属株式会社, 2001

50 邓忠民, 刘建良, 吕贤勇. Pt - Ir - Ru 合金的性能及显微结构. 贵金属, 2001, 22 (2): 1 ~ 4

51 卢峰. 新型 Cu/Pd 复合电触点材料. 贵金属, 2000, 21 (3): 1 ~ 7

52 王健. Ag/钢纤维复合材料的性能. 贵金属, 1998, 19 (3): 5 ~ 9

53 The Proceedings of International Symposium on Precious Metals, Kuming in China, 1999. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1999

54 李旸, 谢宏潮, 张庆国. Ag/Cu、Ag/BZn15 - 20 复合材料性能的研究. 贵金属, 2002, 23 (4): 25 ~ 28

55 Lizhen Tong, Jinxing Guo. Noble Metal Alloys as Strain Gauge Materials. Platinum Metals Review, 1994, 38 (3): 98 ~ 108

56 Jinxing Guo, Lizhen Tong, Lihua Chen. Platium Alloy Strain Gauge Materials. Platinum Metals Review, 1997, 41 (1): 24 ~ 32

57 张启运, 庄鸿寿主编. 钎焊手册. 北京: 机械工业出版社, 1999

58 贾正坤, 彭如清, 王健. 白银深加工产品调查. 北京: 科学出版社, 1996

59 刘泽光, 罗锡铭, 郭根生, 陈登权. Cu - Ag - Si 系钎料合金的开发研究. 贵金属, 2000, 21 (4): 16 ~ 20

60 刘泽光. 钯系钎料的特性及应用. 贵金属, 1993, 14 (3): 67 ~ 72

61 刘泽光, 王文祥, 唐敏. Ag - Cu - In - Sn 低熔点钎料. 贵金属, 1991, 12 (3): 17 ~ 25

62 刘泽光, 林倩云, 杨富陶. 纯金饰品用金基钎料合金. 中国, 发明专利, CN - ZL90108072. 1, 1990

63 周金发主编. 贵金属深加工及其应用: 北京: 化学工业出版社, 2002

64 张万鲲, 张臣等主编. 电子信息材料手册. 北京: 北京化学工业出版社, 2001

65 贾德昌等. 电子材料. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000

66 田民波. 密度电子封装—MCM BGA CSP. 北京: 清华大学出版社, 2003

67 The Proceedings of Gold' 2003 Conference: New Industrial Applications for Gold, Canada, 2003. Canada: The World Gold Council and the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petrolem, 2003

68 Peter Boswell. Low Resistance Gold Contacts for Gallium Nitride. Gold Bulletin, 1998, 31 (4): 132 ~ 133

69 Ivey D G. Platinum Metals in Ohmic Contacts to Ⅲ - Ⅴ Semiconductors. Platinum Metals Review, 1999, 43 (1): 2 ~ 12

70 沈能珏主编. 现代电子材料技术. 北京: 国防工业出版社, 2000

71 朱建国. 键合金丝的合金化研究动向. 贵金属, 2002, 23 (3): 57 ~ 61

72 Lawton T J, Gower R J. Catalysts Aid Cleaner Environment. Platinum Metals Review, 1994, 38 (4): 160 ~ 163

73 Malik M A, Malik S A. Catalyst Enhancement Oxidation of VOCs and Methane in Cold - Plasma Reactors. Platinum Metals Review, 1999, 43 (3): 109 ~ 113

74 Lee S K, Mills A. Platinum and Palladium in Semiconductor Photocatalytic Systems. Platinum Metals Review, 2003, 47 (2): 61 ~ 72

75 Yuan Jin Lei. Sensors for Toxic Gas Detection. Platinum Metals Review, 1993, 37 (3): 146 ~ 150

76 Scharnagl K, Eriksson M, et al. Hydrogen Detection With a Palladium - Nickel HSGFET. Platinum Metals Review, 2001, 45 (4): 174 ~ 174

77 Christofides C, Kalli K, Othonos A. Optical Response of Thin Supported Palladium Films to Hydrogen. Platinum Metals Review, 1999, 43 (4): 155 ~ 157

78 万吉高, 陈家林, 王开军等. 汽车用 λ - $ZrOS_2$ 氧传感器的研究. 贵金属, 2002, 23 (3): 44 ~ 47

79 Mills A. Optical Oxygen Sensors. Platinum Metals Review, 1997, 41 (3): 115 ~ 127

80 Macquarrie D J, Gotov B, Toma S. Silica - Supported Palladium - Based Catalysts for Clean Synthesis. Platinum Metals Review, 2001, 45 (3): 102 ~ 110

81 Nelson N. Electrochemical Destruction of Organic Hazardous Wastes. Platinum Metals Review, 2002, 46 (1): 18 ~ 23

82 Savchenko V I, Makaryan I A. Palladium Catalyst for the Production of Pure Margarine. Platinum Metals Review, 1999, 43 (2): 74 ~ 82

83 陈景, 张永俐, 李关芳. 贵金属—周期表中一族璀璨的元素. 北京: 清华大学出版社, 暨南大学出版社, 2002

84 鲍云樵. 能源与我们. 上海: 上海科学技术出版社, 1995

85 有色金属材料咨询研究组编. 有色金属材料咨询报告. 西安: 陕西科学技术出版社, 2000

86 Pratt A S, Willey D S. High Performance Metal Hydride Alloy for Rechargeable Battery Technology. Platinum Metals Review, 1999, 43 (2): 50 ~ 58

87 雷永泉, 万群, 石永康. 新能源材料. 天津: 天津大学出版社, 2000

88 Ralph T R, Hogarth M P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Platinum Metals Review, 2002, 46 (1): 3 ~ 14

89 衣宝廉, 韩明, 张恩浚等. 千瓦级质子交换膜燃料电池. 电源技术, 1999, 23 (2): 120 ~ 125

90 Jones J H. The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid. Platinum Metals Review, 2000, 44 (3): 94 ~ 105

91 Gray P G, Petch M I. Advances with HotSpot™ Fuel Processing, Platinum Metals Review, 2000, 44 (3), 108 ~ 111

92 Shui'ga Yu M, Izakovich E N, Rubsov V I. The Modification of Superconductors. Platinum Metals Review, 1993, 37 (2): 86 ~ 96

93 Kendall T. Platinum2003. 1st ed. the United Kingdom: Johnson Matthey Public Limited Company, 2003

94 李培铮, 吴延之. 黄金生产加工技术大全. 第一版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995

95 Saeger K D, Rodies J. The Colour of Gold and its Alloys. Gold Bulletin, 1997, 10 (1): 10 ~ 14

96 Cretu C, et al. Coloured Gold Alloys. Gold Bulletin, 1999, 32 (4): 115 ~ 126

97 Rapson W C. The Metallurgy of Colured Carat Gold Alloys. Gold Bulletin, 1990, 23 (4): 125 ~ 133

98 Normandeau G. White Golds: A Review of Commercial Mate-

rial Characteristics & Alloy Design Alternative. Gold Bulletin, 1992, 25 (3): 94 ~ 103.

99 Corti C W. Metallugy of Microalloyed 24 Carat Golds. Gold Bulletin, 1999, 32 (2): 39 ~ 47

100 Wolf I M, Corti M B. The Development of Spangold. Gold Bulletin, 1994, 27 (2): 44 ~ 54

101 Jacobson D M., Harrison M R, Sangha S P. Stable Strengthening of 990 - Gold. Gold Bulletin, 1996, 29 (3): 95 ~ 100

102 Levey F C, Corti M B, Cornish L A. A 23 Carat Alloy with a Colourful Sparkle. Gold Bulletin, 1998, 31 (3): 75 ~ 82

103 Nishio A. The Development of High Strength Pure Gold. Gold Technology, 1996, (19): 11 ~ 14.

104 张永俐，李关芳．首饰用彩色与白色合金．贵金属，2004, 25 (1): 46 ~ 54

105 宁远涛，赵怀志．斑斓闪烁斯斑金．贵金属，2000, 21 (3): 64 ~ 70

106 文飞，张婕，胡新，陈丽华，杜军．Pd - In 合金色度测量．贵金属，1999, 20 (3): 16 ~ 22

107 黎维彬，林缨，张雨等．含铂汽车尾气三效催化剂的研究．宁夏大学学报．自然科学版，2001, 22 (2): 199 ~ 200

108 戴红．贵金属合金催化剂的应用．贵金属，1999, 20 (1): 58 ~ 62

109 王建昕，傅立新，黎维彬．汽车排气污染治理及催化转化器．北京：化学工业出版社，2000

110 蔡凤田主编．汽车排放污染物控制实用技术．北京：人民交通出版社，1999

111 杨妙梁编著．汽车发动机与环境保护．北京：中国物资出版社，2000

112 周学良主编．催化剂．北京：化学工业出版社，2002

113 张生勇，郭建权著．不对称催化反应—原理及在有机合成中的应用．北京：科学出版社，2002

114 周全法主编．贵金属深加工及其应用．北京：化学工业出版社，2002

115 韩维屏等著．催化化学导论．北京：科学出版社，2003

116 旷成秀，李凤仪，石秋杰．Rh 在 Pt - Pd - Rh/Al_2O_3 汽车尾气净化催化剂中作用的研究．江西科学，2002, 20 (1): 23 ~ 26

117 鲁文质，赵秀阁，王光军等．NO 的催化氧化．催化学报，2000, 21 (5): 423 ~ 427

118 王祖宛鸟，陈建，王光维．Pt/H - SAPO - 11 催化剂用于重质油催化转化研究初探．石油炼制与化工，2003, 34 (6): 43 ~ 46

119 刘思宏，李生才，王亚军．贫燃条件下汽车尾气中的 NO_x 催化净化研究进展．安全与环境学报，2003, 3 (5): 27 ~ 33

120 许越主编．催化剂设计与制备工艺．北京：化学工业出版社，2003

121 魏伟，史庆南，魏坤霞．汽车尾气三元净化催化剂的研究新进展．贵金属，2002, 23 (2): 61 ~ 65

122 Twigg M V. Vehicle Emissions Control Technologies. Platinum Metals Rev, 2003, 47 (1), 15 ~ 19

123 肖纪美，曹楚南主编．材料腐蚀学原理．北京：化学工业出版社，2002

124 化学工业部化工机械研究院主编．腐蚀与防护手册．北京：化学工业出版社，1990

125 陈亚主编．现代实用电镀技术．北京：国防工业出版社，2003

126 胡昌义，邓德国，高逸群等．CVD 铱涂层/铼基复合喷管研究进展．宇航材料工艺，1998, 28 (3): 7 ~ 10

127 胡昌义，李靖华，高逸群等．CVD 在铱涂层与薄膜制备中的应用．贵金属，2002, 23 (1): 53 ~ 56

128 Hamilton J C, Yang N Y C, Clift W M, et al. Diffusion Mechanisms in Chemical Vapor - deposited Iridium Coated on Chemical Vapor - deposited Rhenium. Metallurgical Transactions (A), 1992, 23A: 851 ~ 855

129 胡昌义，陈松，杨家明等．CVD 法制备的 Ir/Re 涂层复合材料界面扩散研究．稀有金属材料与工程，2003, 32 (10): 796 ~ 798

130 Zhang Y, Haynes W Y, Lee I G. Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings. Metallurgical and Materials Transactions (A), 2001, 32A: 1727 ~ 1741

131 刘刚，王文，牛焱等．Pt - Al 涂层进展．腐蚀科学与防护技术，2001, 13 (2): 106 ~ 108

132 Fisher G, Chan W Y, Datta P K, et al. Noble Metal Aluminide Coatings for Gas Turbines. Platinum Metals Review, 1999, 43 (2): 59 ~ 61

133 白林详．Pt - Al 涂层的高温氧化行为．贵金属，1995, 16 (1): 24 ~ 29

134 白林详，楼翰一．铂改进铝化物涂层的组织和抗热腐蚀性能．材料保护，21 (1): 11 ~ 14

135 Schmitt - Thomas K G, Hertter M. Improved Oxidation Resistance of Thermal Barrier Coatings. Surface and Coatings Technology, 1999 (120 - 121): 84 ~ 88

136 Krishna G R, Das D K, Singh V. Role of Pt Content in the Microstructural Development and Oxidation Performance of Pt - aluminide Coatings Produced Using High - activity Aluminizing Process. Materials Science and Engineering, 1998 (A251), 40 ~ 47

137 Coupland D R, McGrath R B, Evens J M. Progress in Platinum group Metal Coating Technology, ACT™. Platinum Metals Review , 1995, 39 (3): 98 ~ 107

138 中国药典委员会编．中华人民共和国药典．北京：化学工业出版社，2000

139 The Committee of USP. United States Pharmacopoeia 26. New York: American Pharmacy Association , 2000

140 Howell S B. Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy. New York: Plenum Press, 1991

141 Ernest W, Giandomenico C M. Current Status of Platinum Based Antitumor Drugs. Chem. Rev., 1999 (99): 2451 ~ 2466

142 张文钲，张羽天，载银抗菌材料及制品．贵金属，1998, 19 (4): 50 ~ 53

143 Mills A. Optical Oxygen Sensors - Utilising the Luminescence of Platinum Metals Complexes. Platinum Metals Review. 1997, 41 (3): 115 ~ 127

144 Ohara T J. Osmium Boprridyl Redox Polymers Used in Enzyme Electrodes. Platinum Metals Review, 1995, 39 (2): 54 ~ 61

145 Tamiya E, Sugiura Y, Takeuchi T, et al. Uitra Micro Glutamate Sensor. Sens. Actuators (B), 1993, 39 (2): 54 ~ 61

146 Whit S F, Turner A P F, Schmid R D, et al. Investigation of Platinized and Rhodinized Carbon Electrodes for Use in Glucose Sensors. Electroanalysis, 1994, 6 (8): 625 ~ 632

147 Dong S, Deng Q, Cheng G. Palladium in Cholesterol Sensors . Anal. Chim. Acta, 1993, 279 (2): 235~240
148 Boyd D. Platinum Group Metals in the Potential Limitation of Tobacco Related Diseases. Platinum Metals Review, 2000, 44 (3): 120~123
149 张婕，张国庆，胡新，文飞. 50Ti-50Pd高温形状记忆合金研究. 贵金属，2001，22 (3): 30~34
150 张如祥，张进修，林光明. 可加工变形的Au-Cu-Zn-Al形状记忆合金. 贵金属，1993，14 (2): 13~18
151 Chandler G K, Genders J D, Pletcher D. Electrodes Based on Noble Metals. Platinum Metals Review, 1997, 41 (2): 54~63
152 郭炳昆，李新梅，杨松青. 化学电源—电池原理与制造技术. 长沙：中南工业大学出版社，2000
153 Chernyshov V I, Kisil I M. Platinum Metals Catalytical Systems in Nitric Acid Production. Platinum Metals Review, 1993, 37 (3): 136~143
154 Ning Yuantao, Yang Zhengfen. Platinum loss from Alloy Catalyst Gauzes in Nitric Acid Plants. Platinum Metals Reviw, 1999, 43 (2): 62~69
155 Ning Yuantao. Research on Surface Structure of Catalyst and Catchment Alloys used in Nitric Acid Industry. Science Foundation in China, 1998, 6 (1): 28~31
156 宁远涛，戴红，文飞，李永年等. 催化合金Pt-Pd-Rh-M四元系的结构与性质. 贵金属，1997，18 (2): 1~7
157 宁远涛，文飞，戴红，胡新等. 新型氨氧化催化合金的工业应用. 贵金属，1997，18 (3): 1~7
158 宁远涛. 硝酸工厂回收铂的原理与方法. 贵金属，1996，17 (1): 43~50
159 宁远涛. Pd-Ni合金及其捕集网的结构变化. 贵金属，2001，22 (1): 1~7
160 宁远涛. 银纳米材料. 贵金属，2003，24 (3): 54~60
161 Hartley F R, Gurney P D, Seymour R J. The Platinum Group Metals in Electronics. Amsterdan: Elsevier Science Publications , 1991
162 Mills A. Optical Oxygen Sensors . Platunum Metals Review, 1997, 41 (3): 115~127
163 Doyle M L . Membrane Catalysis and the Platinum Group Metals. Platunum Metals Review, 1993, 37 (3): 153~158
164 Francis G M, Palmer R E. The place of gold in the nabo world. Gold Bulletin, 1996, 29 (2): 47~51

第13篇

有色金属层状复合材料

主　编　张新明　谢建新　肖亚庆
主　审　赵慕岳
编　写　张新明　谢建新　肖亚庆　甘卫平
　　　　郑远谋　徐卓辉　吴春京
审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章　概　　述

1　层状复合材料的概念

层状复合材料是不同的材料通过铸造、轧制、挤压、拉拔、焊接、胶接以及浸渍等加工方式而形成一个整体的新材料。不同的材料在性能上各有其优点和不足，因而各有自己适合的应用范围。航天航空、交通运输、化工、建筑和电子等工业的迅速发展，特别是航天、电子等尖端技术的发展，不断地对材料的性能提出越来越苛刻和越来越高的要求，传统的单一材料在全面满足力学性能、化学性能和电磁性能等要求方面遇到越来越多的困难。在这种情况下，出现了一类新的所谓层状复合材料。它就是由两种或更多种物理和化学性质不同的金属、或金属和非金属人工制成的层状复合材料。

层状复合材料的最大优越性是，它综合了组成材料的性能。①它可相互改善或弥补组成材料的性能，充分发挥组元各自的优点，例如，钛和钢复合制作的容器，钛耐腐蚀，而钢的强度、刚度高且比钛便宜得多。②它具有单一材料不易具备的功能，或在同一时间里可发挥不同功能的作用。例如，由一黄铜片和铁片构成的复合材料，就具有可控制温度的开关功能（图 13.1-1）。由两层塑料和中间夹一层铜片所构成的层状复合材料，能在不同方向上具有导电和隔热的双重功能（图 13.1-2），而这些功能是单一材料不可能实现的。所以，层状复合材料不仅可以改进材料的性能，而且开拓了一条设计、制备材料的新途径，并已在很多工业和技术部门中得到了广泛应用。

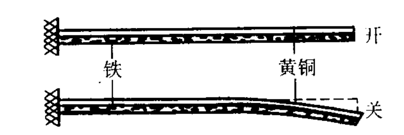


图 13.1-1　双金属片控制温度开关示意图

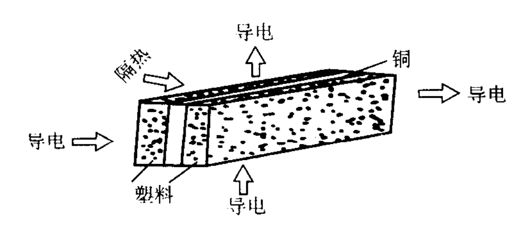


图 13.1-2　复合材料导电和隔热多功能示意图

层状复合材料的发展历史悠久。如公元 15 世纪前后，德国已采用不同性能的钢铁材料复合成了坦克装甲板（约 1475 年）和挡风板（1520 年）。1949 年由美国麻省理工大学艾伯特 G.H. 狄茨出版了一本《工程层状材料》的著作，详细介绍了工程层状材料的定义、特点及应用，并详细介绍了一些具体的层状复合材料的物理、力学及化学性能，材料的成形性能、加工性能及应用领域。

2　层状金属复合材料的特点

层状金属复合材料除具有被复合单一金属、合金或非金属材料的特性外，还具备单一材料不具备的性能或功能特点，包括光、电、声、磁、力学、可焊、阻尼、耐热、耐磨、耐蚀等等。例如，热双金属材料，其复合层数通常为两层，但根据需要也可以为多层，除具有被复合的单一金属和合金导热性、导电性和线胀系数的特性外，还具有热敏功能，因此，热双金属材料可广泛应用于热继电器、家电保护器、温控器、启辉器、断路器等电器中的热敏元件。热浸涂铝钢板，表面光亮耐蚀，可用作厨灶炉衬、家用燃气热循环加热器的水套芯等。

又如，汽车热交换器用三层复合铝合金材料是在 3××× 系防锈铝的双面包覆 4××× 系铝合金钎焊料，包覆率在 10%左右，在热轧机上经高温、高压焊合轧制在一起，随后冷轧至成品。双面包覆钎焊料的铝合金复合带材具有良好的加工性能和钎焊性能，钎焊时不需手工施加焊料，易于在炉中实现自动钎焊，大大提高生产效率。三层复合铝合金带材是制造水箱散热器、汽车空调冷凝器、蒸发器、中冷器、暖风机等部件的关键材料，还可用于制造水箱高频焊管、侧板和端头板。

此外，层状复合材料一般生产成本低，设计灵活，在工程应用方面比颗粒增强复合材料、纤维增强复合材料具有更大的发展空间。

3　复合机理

层状复合材料复合的途径和方式多样，例如爆炸复合、轧制复合、沉积复合、离子喷涂复合和挤压复合等，其复合过程与工艺各不相同。层状复合材料的复合形式有双层复合、多层复合、边部复合、内欠复合、多条镶嵌复合、特殊镶嵌复合等。对于界面和复合机理，存在不同的看法和理论。尽管如此，界面上原子之间的作用是复合的关键。图 13.1-3 表示了原子间距和原子间作用力的关系，由图可见，当原子靠近到几个原子距离时，引力开始增加，并逐渐达到最大；当原子进一步靠近时就会出现引力等于斥力。因此，具有完全清洁面的两层金属相互达到几个原子间距时，因原子间的引力作用实现结合。

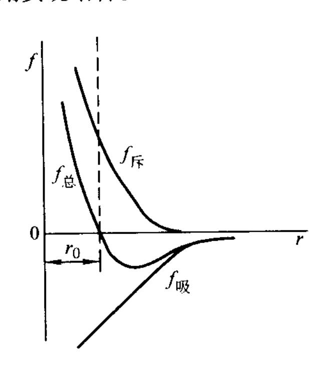


图 13.1-3　原子间的相互作用力

层状复合材料的界面结合机理非常复杂，它是材料科学和工程领域长期研究和争论的课题。尽管如此，有些材料的复合机理已形成了共识。描述复合机理有表面层裂缝机理、再结晶机理、位错学说、扩散理论、能量学说等。其理论的多样化是因为大量实验数据的缺乏、复合机制自身多样化和复杂的缘故。但人们根据不同的金属组合，考虑不同的材料状态往往采用不同的机理形式，或多种机理联合作用的形式。

3.1　表面层裂缝机理

表面层裂缝机理认为，氧化膜是界面结合的障碍，有氧

化膜的地方材料是不能焊合的，只有氧化膜破裂，新鲜金属裸露并相互接触，金属才有可能结合。氧化膜越薄、越脆，在金属变形时越易破碎，复合就越容易；氧化膜韧而易变形，则在变形时氧化膜会随同金属一起变形，使新鲜金属难以裸露，金属焊合就困难。铝合金表面极易形成一层致密的氧化膜，这对铝合金复合十分不利。由实验可知，当三层复合箔铝合金热轧开坯变形量在15%以下时，氧化膜不会破裂，结合界面难以形成。冷轧复合的临界焊合变形量要大于热轧状态的，一般要达到40%压下率才能形成如同热轧复合时铝合金间的结合界面。

在塑性变形复合过程中，铝合金表面硬化层破裂，清洁的基体金属从裂缝中被挤出，相互间实现真实的接触结合，这一机理占焊合面的60%；另外，在焊合面的其余40%部分无硬化层，由氧化膜及吸附的水汽组成的表面污染层在轧制中破裂，新鲜金属裸露出来彼此相遇。这种“表面层裂缝”机理较为合理地解释了铝合金轧制复合。但是，该机理还需深入考虑界面形成原子键的过程中热力学和动力学的因素。

3.2　再结晶理论

再结晶理论认为金属材料在塑性变形过程中接触区的再结晶是材料的复合过程。也就是说金属在高温的热变形作用下，会使复合界面的原子重新排列，组成同属于界面两侧材料的共同晶粒，使相互接触的金属形成冶金结合（也称金属学的结合）。虽然再结晶理论能很好地解释热塑性加工复合的情况，但不能解释冷轧复合的情况。

3.3　位错学说

位错学说认为，在两种相互接触的金属产生协调一致的塑性变形过程中，位错塞积到金属的接触表面，使金属的氧化膜破裂，并产生高度只有原子间隔距离的小台阶，有利于金属的连接。但具体的连接过程有待深入研究。

3.4　能量学说

能量学说认为，引起金属间相互结合的条件是金属原子所含有的能量已达到其门槛值。在塑性变形的金属材料相互接触过程中，只有当接触处金属原子的能量达到某一门槛值时，它们之间才有可能形成金属键，从而使两种金属的界面连接在一起。

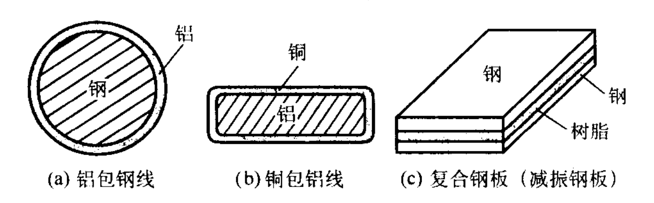
能量学说实质是从原子能量跃迁至某一门槛值的概率形成金属键的角度来解释界面结合的过程，可以比较广地解释一些复合现象，但是也存在着一些解释不了的问题，例如，导致晶格能量增加的冷作硬化反而可能会使金属的结合能力变差。

3.5　扩散机制

扩散机制认为被轧制焊合的金属在0.6～0.8倍的熔化温度（T_m）下，可在界面结合处形成一层很薄的扩散区。这一薄层区原子间的相互扩散保证了优质冶金结合界面形成的可能。对于层状材料的复合，扩散过程有着重要意义。然而，扩散需要考虑接触表面的激活过程和相互结合过程，这些过程根据复合的金属和温度不同，所需时间大不相同，且界面有的是两种金属固溶，有的是形成脆性化合物。因此，扩散理论很难作为所有形式的轧制复合的理论基础。

4　层状复合材料的种类

与分散强化型复合材料不同，层状复合材料不是一种材料分散于另一种材料之中，而是各组元材料自成一个或数个整体，组元之间以界面结合的方式复合成一体，因而也称为结合型复合材料。传统的包覆材料，如铝包钢线、复合钢板（多层复合板），以及减振板等是典型的层状复合材料，如图13.1-4所示。按照构成复合材料组元的类型不同，层状复合材料又可细分为金属/金属复合材料、金属/陶瓷复合材料等多种，如图13.1-5所示。



(a) 铝包钢线　(b) 铜包铝线　(c) 复合钢板（减振钢板）

图13.1-4　层状复合材料示意图

层状复合材料
- 金属/金属，如铝/钢复合板、双金属管、包覆导线（铝包钢、铜包钢、铜包铝）
- 金属/陶瓷，如金属/陶瓷双层（或多层管）、陶瓷镀膜金属
- 金属/高分子，如树脂包覆板、管、棒、线材，减振材料，夹层复合板，蜂窝板
- 陶瓷/陶瓷，如多层陶瓷
- 陶瓷/高分子，如夹层复合板
- 高分子/高分子，如多层高分子、人造革、夹层复合板

图13.1-5　层状复合材料的分类

只要采取适当的预处理，可以在一定的温度或压力的作用下，或通过塑性变形将许多的金属或合金结合成一体，并可使其界面达到冶金结合。各种金属或合金相互之间的可能组合见表13.1-1。

表13.1-1　金属/金属层状复合材料的可能组合

	铝及铝合金	镍	铜	黄铜 青铜	碳钢	不锈钢	镍-铁合金	钛	贵金属	软钎料
铝及铝合金	○	△	○	○	○	○	○	○	△	△
镍	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
铜	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
黄铜　青铜	○	○	△	△	○	○	○	△	○	○
碳钢	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
不锈钢	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
镍-铁合金	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
钛	○	○	○	△	○	△	△	△	△	△
贵金属	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○
软钎料	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○

注：○　结合性能良好，已商品化；△　结合性能较差，有待改善。

5　层状复合材料的性能

在进行层状复合材料的性能设计，或者使用层状复合材料时，需要知道层状复合材料的性能与组元材料的性能及组成比之间的关系，这种关系称为复合准则（Rule Of Mixtures，常简称为ROM）。

作为简单估计，可认为复合材料的性能与组元的体积含量成正比，存在如下一般关系：

$$P_c^n = \sum_{i=1}^{N}(P_i)^n V_i \tag{13.1-1}$$

式中，P_c 代表复合材料的性能指标；P_i 代表各组元的性能指标；V_i 代表各组元的体积含量；N 代表组元的数目；n 为实验参数。大量实验研究的结果表明，n 的取值满足 $-1\leqslant n\leqslant 1$ 的关系。式（13.1-1）称为简单复合准则。

当 $n=1$，且复合材料由基体和一种强化相组成时（$N=2$），式（13.1-1）成为如下形式：

$$P_c = P_m V_m + P_r V_r \tag{13.1-2}$$

式中，下标 c 代表复合材料；m 代表基体；r 代表强化相。显然，组元的体积分数满足关系 $V_m = 1 - V_r$。式（13.1-2）也称为经典复合准则，是在研究单向纤维强化复合材料沿纤维方向的力学性能时总结得出的，故又称为并列模型，如图 13.1-6（a）所示。

当 $n=-1$ 时，若 $N=2$，则式（13.1-1）成为：

$$\frac{1}{P_c} = \frac{1}{P_m}V_m + \frac{1}{P_r}V_r \text{ 或 } P_c = \frac{P_m P_r}{P_m V_r + P_r V_m} \tag{13.1-3}$$

这种模型称为串列模型，如图 13.1-6b 所示。

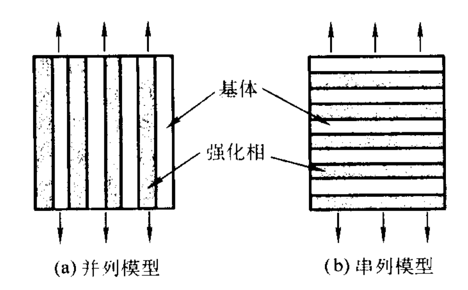


图 13.1-6 复合材料的并列模型与串列模型

对于层状复合材料，采用式（13.1-2）和式（13.1-3）（分别对应于图 13.1-6a、13.1-6b 两种不同的模型）来预测各种性能，一般可以获得令人满意的结果。

6 几种层状复合材料的应用简介

6.1 三层铝合金复合材料

汽车热交换器用 Al - Si/Al - Mn/Al - Si 三层铝合金复合材料是在 3×××系防锈铝的双面包覆 4×××系铝合金钎焊料，包覆率在 10%左右。这种双面包覆钎焊料的铝合金复合带材具有良好的加工性能和钎焊性能，其最大的优点在于钎焊时无需手工施加焊料便可实现自动钎焊。

汽车热交换器用三层铝合金复合材料是当今制造水箱散热器、汽车空调冷凝器、蒸发器、中冷器、暖风机等部件的关键材料，还可用于制造水箱高频焊管、侧板和端头板。

6.2 热双金属复合材料

热双金属复合材料是由线胀系数相差很大的两种或两种以上的金属或合金沿整个结合面复合而成的、将热能转换成机械能的换能层状复合材料。热双金属常用牌号有：5J11 Mn75NiCu10/Ni36、5J14 Mn75Ni15Cu10/Ni45Cr6、5J17 Cu62Zn38/Ni36、5J20 Cu90Zn10/Ni36 等。复合层通常为两层，也有三层和四层的，最多可达五层。热双金属利用被复合单一金属或合金导热性、导电性和线胀系数的差异，实现热敏功能，可广泛应用于热继电器、家电保护器、温控器、启辉器、断路器、自动保护装置等，是许多机械、电器和仪表上不可缺少的热敏元件。

6.3 减摩双金属轴瓦材料

减摩双金属轴瓦材料被广泛应用于汽车、拖拉机、飞机和其他重型机械中，制成的轴瓦以自身的磨损为代价来减小机械转轴的磨损，从而提高转轴的使用寿命。这类材料的内层为减摩材料，外层为廉价的普通钢材，例如轧制复合法生产的铝基合金（铝铅、铝锡）/钢，粉末轧制复合法生产的铅青铜/钢减摩双金属轴瓦材料。

6.4 钛 - 钢复合板

钛是一种密度小、强度高、耐腐蚀的金属材料。钛 - 钢复合板结合了钛材耐蚀和钢的高强度高刚度特性，既可节约钛资源，又能大幅度降低材料成本，因而已成为石油化工和压力容器工业中不可缺少的结构材料。

钛 - 钢复合板通常采用爆炸复合轧制工艺生产，为了提高钛 - 钢界面结合强度，爆炸复合轧制前，在钛板和钢板中间预加上一层铜或铜 - 铌过渡层材料，然后将钛和钢轧制复合在一起。钛覆层的厚度一般为 2 ~ 20 mm，基材的厚度没有限制。

6.5 不锈钢 - 钢复合板

采用轧制复合可生产不锈钢 - 钢复合中厚板、薄板和带材，使这类复合板既有不锈钢耐蚀的特性，又有钢的高强特性，这对于节约不锈钢合金资源、减少材料消耗和降低成本具有重要意义。可以采用单面复合，也可采用双面复合。单面复合面的厚度为总厚的 5% ~ 50%，双面复合面的厚度每面最大一般为总厚的 20%。不锈钢 - 钢复合板材被广泛应用于石油化工、造船、原子能、电力、建筑装饰以及食品工业中。

6.6 铜 - 钢复合板

为了节约铜资源和合理利用铜及铜合金良好的导电性、导热性、耐蚀性和加工成形性能，通常将紫铜或黄铜合金与钢轧制复合成铜 - 钢复合板，将它们应用于电气、电子、化工、动力、交通和食品工业部门。

6.7 铝 - 钢复合板

铝 - 钢复合板结合了铝的优良的导电性、导热性、非铁磁性、高比强度性能，又具有钢的高强度，是一种具有特殊使用性能的结构材料。每个表面的复合层厚度为整体厚度的 2.5% ~ 10%。由于铝和钢的性质差异大，特别是熔点和强度的差异大，且它们之间易形成金属间化合物，一般难以实现轧制复合，有效的方法是在它们之间用薄的铜板和镍板作过渡层，以减少其界面上金属间化合物的形成和增加结合强度。铝 - 钢复合板在电力、电气、电子、化工、机械、交通运输和建筑工业中得到广泛应用。

编写：张新明（中南大学）
谢建新（中南大学）
甘卫平（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第2章 爆炸复合材料

爆炸复合材料是用爆炸焊接技术或者爆炸焊接+压力加工联合技术生产的一类层状金属复合材料。这类复合材料是又一类金属基复合材料，也是一种在高科技和民用工业中有广泛用途的新型结构材料系统。

1 爆炸复合材料

层状金属复合材料的生产方法很多，常用的是多种压力加工工艺。然而，爆炸焊接技术在生产复合材料方面有许多独特的优点。尤其是这种技术与所有常规压力加工工艺和机械加工工艺联合起来之后，各种各样的任意层状金属复合材料（板、带、箔、管、棒、线和型材，以及粉末和锻件）都可以制造出来，而显示出很大的优越性。

1.1 爆炸复合材料的特点

爆炸焊接和爆炸复合材料有如下许多特点。

1）爆炸复合材料是用爆炸焊接法生产的。金属爆炸焊接是介于金属物理学、爆炸物理学和焊接工艺学之间的一门边缘学科。爆炸焊接又是用炸药作能源进行金属间的焊接和生产金属复合材料的一种很有实用价值的高新技术。它的最大特点是在一瞬间能将相同的、特别是不同的和任意的金属组合，简单、迅速和强固地焊接在一起。它的最大用途是制造大面积的各种组合、各种形状、各种尺寸和各种用途的双金属及多金属复合材料。

2）爆炸复合材料的覆层和基层可以根据实际需要任意选择。

3）覆层材料和基层材料的厚度及其厚度比也可以根据实际需要任意选择。以复合板为例，覆板的厚度可为0.01～50 mm，基板的厚度可为0.01～500 mm，基板与覆板的厚度比可为1:1～10:1。

4）爆炸复合材料的形状和形式很多。如复合板材、复合管材、复合带材、复合箔材、复合棒材、复合线材、复合型材和复合锻件等。

5）以爆炸复合板为例，其面积可达数十平方米，重量可达数十吨，用其制造的设备可达数百吨。

6）爆炸复合材料可以是双层和多层。双层如钛-钢、不锈钢-钢、铜-钢、铝-钢、镍-钢等。三层如钛-钢-钛、钛-钢-不锈钢、不锈钢-钢-不锈钢、镍-钢-不锈钢等。

7）爆炸复合材料与原始基材相比，有不同程度的硬化和强化。这种硬化有利于耐蚀覆层材料耐蚀性的提高，有利于耐磨覆层材料耐磨性的提高。这种强化有利于这类结构材料的强度设计。

8）爆炸复合材料的覆层与基层之间为冶金结合，结合强度很高，其抗剪强度数据一般地相当基材中强度较弱者的抗拉强度数据。一些爆炸复合材料的力学性能数据见后。

9）爆炸复合材料可以承受多次和多种形式的压力加工（如轧制、冲压、旋压、挤压、锻压和拉拔等）、机械加工（如切割、切削、校平、校直和成形等），以及焊接、热处理和爆炸成形等后续加工，而不致分层和开裂。

10）爆炸复合材料中的一些在经过适当的机械加工（如平板）和热处理（如退火）之后就是产品。然而，如果将它们的坯料进行后续相应的压力加工，就能够获得更大或更薄、更长或更短、更粗或更细，以及异型的金属复合材料。例如，将钛-钢和不锈钢-钢复合板坯进行轧制，便能获得比它们大得多和薄得多的复合中板及复合薄板。实践证明，爆炸复合材料的后续压力加工和机械加工，是许多金属复合材料及其产品生产的规模化和系列化的必由之路。

11）生产爆炸复合材料的爆炸焊接法工艺简单和成本低廉。因而，爆炸复合材料的生产和应用能够获得显著的经济效益。并且，它们在合理利用资源、节约能源和保护环境方面也具有重要的意义。

12）与使用其他工艺和技术生产的复合材料相比，爆炸复合材料有更好的使用性能。例如，镀铂钛材作为外加电流的防腐装置的阳极，在大型船舶和海洋工程中已有不少应用。然而，用电镀法制造的镀铂钛材的铂镀层与基体钛结合不牢，会产生“脱铂”现象。铂-钛界面有许多裂纹、疏松和孔隙，形成了“脱铂”的原因。用爆炸焊接法获得的铂-钛复合材料在同样的试验中完好无损。快速寿命试验表明，镀铂钛试样在水和浓HCl中煮沸1次即起皮，2次有脱落，3次则脱光。而爆炸焊接的试样在煮沸30次后仍未脱落。

13）爆炸焊接是焊接技术的一大发展。爆炸复合材料是材料科学的丰富和扩展，以及新的发展方向和前沿之一。爆炸焊接和金属爆炸复合材料的理论与实践，为金属物理学、爆炸物理学和焊接工艺学，以及表面工程学等众多新兴学科增添了新的篇章，还为这些学科的工程应用展现了一幅无限广阔的前景。

1.2 爆炸复合材料的分类

品种和规格繁多、形状和尺寸各异的爆炸焊接双金属及多金属的板、管、管板、板管、管棒、带材、箔材、线材、型材、粉末、锻件和异形件，为生产和科学技术提供了一整套具有特殊物理-化学性能的和有广泛用途的复合结构材料系统。这个系统内的复合材料按性能和用途可分类如下。

1）充分利用金属化学性能的复合材料　钛、锆、铌、钽、钨、钼、铜、铝、镍、贵金属和不锈钢等，在相应的化学介质中有良好的耐蚀性。它们与普通钢组成的爆炸复合材料，已较为广泛地应用在化工、压力容器、一些机械和设备中。

2）充分发挥金属物理性能的复合材料　这类材料包括热双金属（热-力学性能），电力、电子和电化学用双金属（电学性能），音叉双金属（声学性能），涡轮叶片双金属（耐汽蚀性能），枪（炮）管双金属（耐烧蚀性能），贵金属复合接点材料（耐电蚀性能），复合高温材料（耐高温性能），复合低温材料（耐低温性能），复合磁性材料（磁学性能），复合超导材料（超导性能），以及复合原子能材料（核性能）等。

3）充分增强金属力学性能的复合材料　这类材料包括复合纤维增强材料（抗拉强度显著提高），复合装甲材料（各层具有不同的硬度，可显著提高抗拒破甲的能力），复合刀具材料（刀刃部分硬度特高），减磨复合材料（内层耐摩擦磨损、外层承压强度高），比强度和比刚度更高的轻型复合材料（如铝-钛、铝-镁、铝-铍、铝-锂、镁-锂、镁-铍、镁-钛、钛-锂、钛-铍等）。

4）其他特殊用途的复合材料　这类材料的代表有三层复合钎料，它们的中间为与被钎焊的结构材料相同的材料，两侧为钎料。钎焊后，除将多接头的结构件（如汽车散热器）牢牢地焊成一体外，还起加固作用。又如双金属药型罩，它装在破甲弹中的破甲作用数倍于单金属药型罩。再如

核燃料铀和钍的数量少、体积小和强度低，为了提高其刚度和其他目的，将其与铜组成复合板后作为重离子的靶子而使用之。还有，在美国，为了降低和取代三种硬币中银的含量而大量地使用了爆炸焊接的银铜镍复合坯料。

总之，金属爆炸复合材料的品种和数量庞大，形状和类型很多，性质和用途很广。它们为充分发挥和综合利用、增强和提高金属材料的化学、物理及力学性能展现了美好的前景。

常用的部分爆炸焊接的双金属复合材料的品种见表13.2-1。

表 13.2-1 双金属爆炸复合材料

组元之一	组元之二
钛	钢、不锈钢、铜、铝、镍、锆、铪、铌、钽、钨、钼、金、银、镁、铍、锂等
不锈钢	钢、铜、铝、镍、锆、铌、钽、钼、银、因瓦合金、因科镍和哈斯特洛依等
铜	钢、铝、镍、锆、铌、钽、钨、钼、金、银、镁、锡、铀、钍、锌、铍、超导合金
铝	钢、镍、锆、铌、钽、银、铍、锂、镁、锌和可伐合金等
镍	钢、锆、铪、铌、钽、钨、钼、铑、金、银、因科镍、因瓦合金和可伐合金等
钨	钒、铍、铌、钽、锆和钢等
钼	钢、锆、铌和钽等
铌	钢、锆和钽等
钽	钢、金和钴等
锆	钢和钴等
因科镍	钢、锆、钼、哈斯特洛依等，还有铅-钢

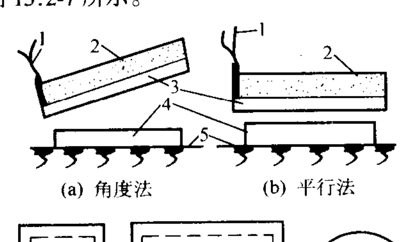
注：1. 本表根据文献［2］的资料汇编而成；
2. 纯金属还包括它们的合金；
3. “钢”包括普通钢、合金钢和低合金钢；
4. 不锈钢的种类多达上百种；
5. 爆炸复合材料有双层、三层和多层，箔材多达600层；
6. 所有层数的复合材料，都可以根据需要而任意地组合和颠倒它们各层的位置。

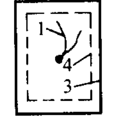
1.3 爆炸复合材料的生产

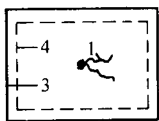
如上所述，爆炸复合材料的种类很多，如复合板、复合管、复合管板、复合管棒……。它们用不同的工艺安装和工艺参数而获得。自20世纪60年代初开始40多年来，国内外数以千万吨计的爆炸复合材料的生产就是在这些不同的工艺安装和类似的工艺参数下进行的。

1.3.1 爆炸复合材料生产的工艺安装

一些典型的爆炸复合材料生产的工艺安装形式如图13.2-1～图13.2-7所示。







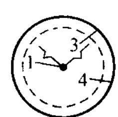


图 13.2-1 复合板爆炸焊接的主要安装形式和引爆方法
1—雷管；2—炸药；3—覆板；4—基板；5—地面（基础）

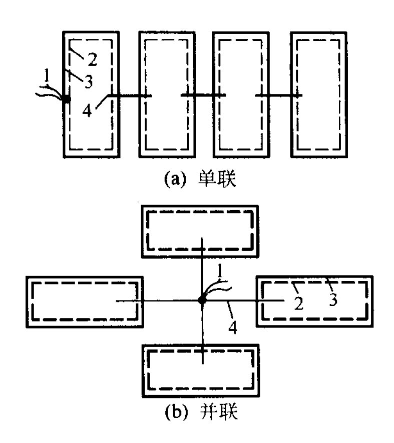


图 13.2-2 复合板（坯）的成组爆炸焊接
1—雷管；2—基板；3—覆板；4—导爆索

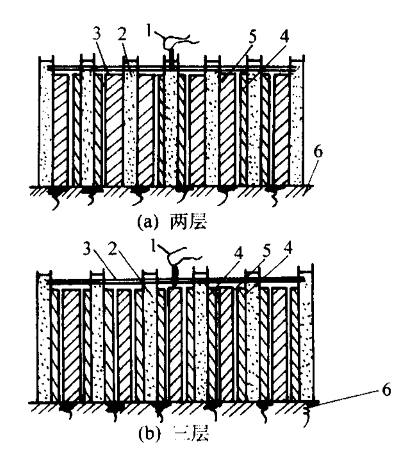


图 13.2-3 复合板（坯）的成排爆炸焊接
1—雷管；2—炸药；3—导爆索；4—覆板；5—基板；6—基础（地面）

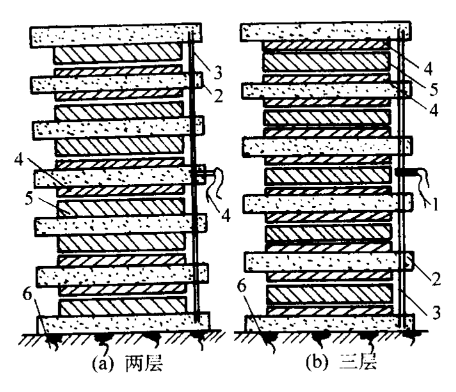


图 13.2-4 复合板（坯）的成堆爆炸焊接
1—雷管；2—炸药；3—导爆索；4—覆板；5—基板；6—基础（地面）

1.3.2 爆炸复合材料生产的工艺参数

一些曾经使用过的爆炸复合材料生产的工艺参数见表13.2-2。使用时，应当根据实际情况认真分析而慎重选择，并在实践中不断修正和完善，直至总结出计算工艺参数的经验公式。

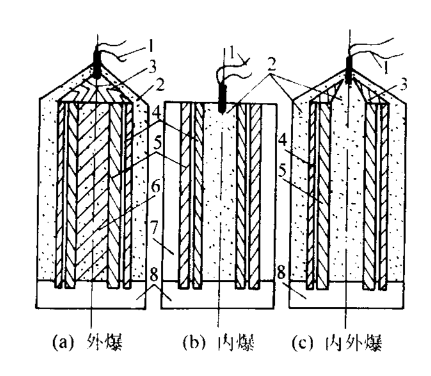


图 13.2-5　双金属管的爆炸焊接

1—雷管；2—炸药；3—填充物；4—覆管；5—基管；6—低熔点合金；7—模具；8—底座

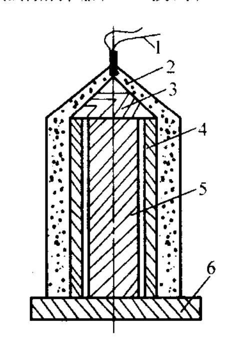


图 13.2-6　双金属管棒的爆炸焊接

1—雷管；2—炸药；3—填充物；4—覆管；5—基棒；6—底座

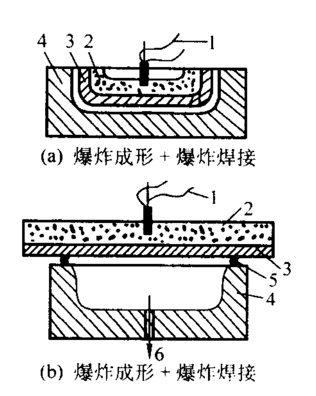


图 13.2-7　双金属碟形管板的爆炸焊接

1—雷管；2—炸药；3—覆板；4—碟形管板；5—真空橡皮圈；6—抽真空

1.4　爆炸复合材料的组织

爆炸复合材料的结合界面（结合区）在通常情况下呈现波形形状，少数情况下为熔化层形状或其他形状。前者如图13.2-8所示，后者如图13.2-9所示。此波形界面的形成与在金属中波动传播的爆炸载荷，以及在这种载荷的作用下金属间波状地相互作用有关。不同强度和特性的金属材料，在不同强度和特性的爆炸载荷的作用下，将形成不同形状和参数（波长、波幅和频率）的波形。爆炸载荷和金属材料，以及金属材料之间在爆炸载荷作用下的相互作用——撞击，是此结合区波形形成的不可缺少的三个必要条件。

表 13.2-2　一些爆炸复合材料生产的工艺参数

No	覆层材料，尺寸/mm	基层材料，尺寸/mm	炸药	W_g /g·cm^{-2}	h_o /mm	保护层	引爆方式
1	TA1，3×1 100×2 600	15MnV，18×1 100×2 600	TNT	1.7	5～37	沥青＋钢板	短边引出三角形
2	TA1，5×2 050×2 050	18MnMoNb，35×2 050×2 050	2#	2.8	20①，48′	沥青 3.5 mm	短边中部
3	TA1，5×2 850×2 850	14MnMoV，75×2 850×2 850	2#	2.5	5①，10′	沥青 4 mm	短边中部
4	TA2，6×1 500×3 000	16MnR，50×1 500×3 000	25#	2.8	12	水玻璃	中心起爆
5	TA2，10×1 500×3 000	16MnR，100×1 500×3 000	25#	$\delta_0^{②}$，50	14	水玻璃	＋附加药包，中心起爆
6	1Cr18Ni9Ti，3×1 760×6 200	20 g，12×1 700×6 100	25#	3.5	10	水玻璃	＋100g TNT，中心起爆
7	1Cr18Ni9Ti，3×1 760×6 000	Q235，12×1 700×6 100	25#	3.5	10	水玻璃	＋100g TNT，中心起爆
8	316，2×2 050×6 450	Q235，18×2 000×6 400	25#	2.2	6	黄油	＋50g TNT，中心起爆
9	304，12×2 050×3 050	16MnR，100×2 000×3 000	31#	4.2	22	黄油	＋50g TNT，中心起爆
10	316L，20×1 050×1 550	16MnR，150×1 000×1 500	31#	6.0	32	黄油	＋100g TNT，中心起爆
11	TU1，3×1 050×2 050	Q235，15×1 000×2 000	25#	2.3	7	水玻璃	中心起爆
12	QA19－2，6×1 550×3 050	16MnR，25×1 500×3 000	25#	3.5	10	水玻璃	中心起爆
13	B30，6×1 550×4 050	16MnR，40×1 500×4 000	25#	3.5	13	水玻璃	中心起爆
14	B30，8×1 550×6 050	20 g，50×1 500×6 000	25#	4.0	16	水玻璃	中心起爆
15	B30，10×1 550×3 050	20 g，80×1 500×3 000	31#	4.5	20	水玻璃	中心起爆
16	L2，3×500×1 000	Q235，15×500×1 000	2#	0.9	5	水玻璃	端部起爆
17	LY12，5×1 000×2 000	Q235，20×1 000×2 000	25#	1.4	7	水玻璃	中心起爆
18	LY2M，5×1 000×2 000	Q235，20×1 000×2 000	25#	1.5	8	水玻璃	中心起爆
19	TA2，2×500×1 000	Q235，26×500×1 000	25#	1.0	4	水玻璃	中心起爆
	L2，5×500×1 000	TA2－Q235，28×500×1 000	25#	1.5	7	水玻璃	中心起爆

续表 13.2-2

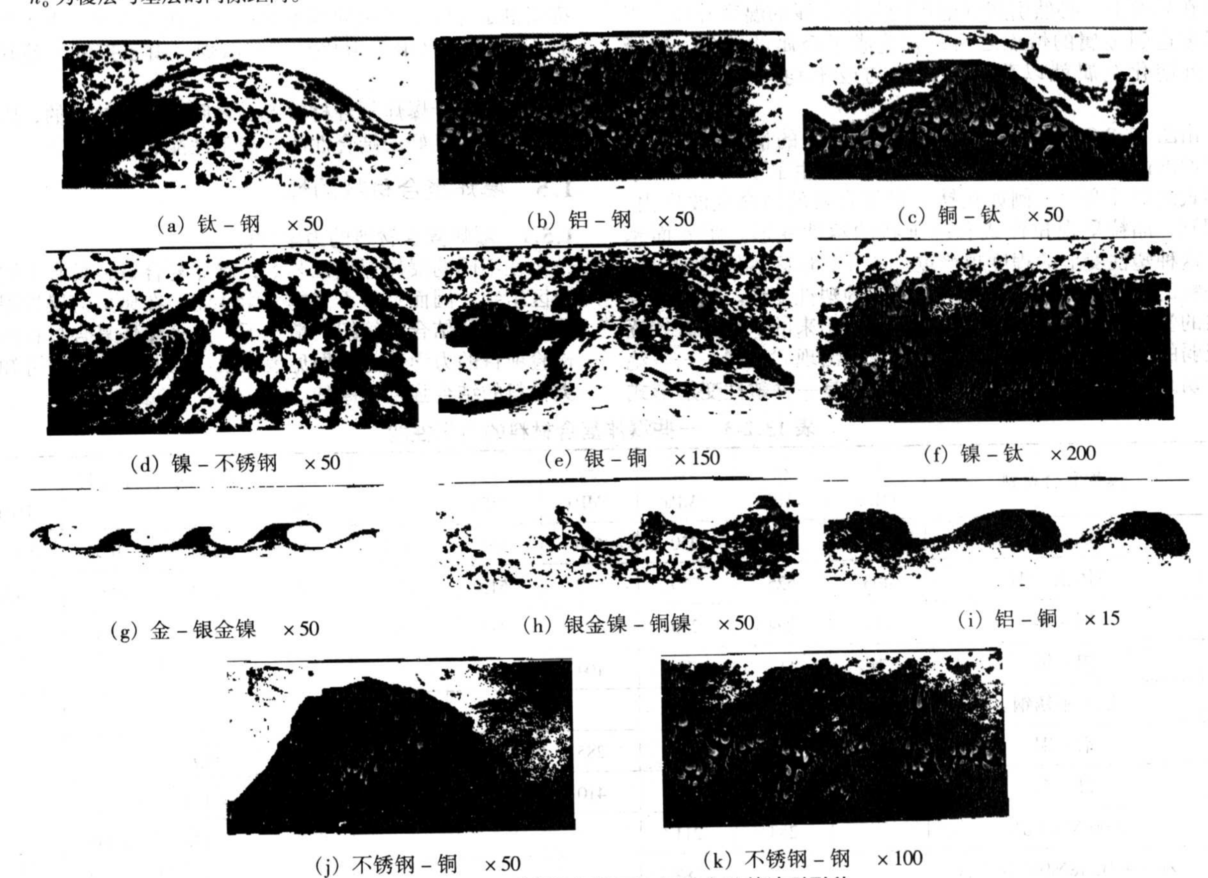
No	覆层材料，尺寸/mm	基层材料，尺寸/mm	炸药	W_g /g·cm^{-2}	h_o /mm	保护层	引爆方式
20	L2′，12×1 000×1 000	Q235，24×1 000×1 000	25#	2.0	10	水玻璃	中心起爆
	L2″，12×1 000×1 000	L2′－Q235，36×1 000×1 000	25#	2.0	10	水玻璃	中心起爆
	L2‴，12×1 000×1 000	L2″－L2′－Q235，48×1 000×1 000	25#	2.0	10	水玻璃	中心起爆
21	L2，12×500×1 000	TU1，10×500×1 000	25#	1.7	8.5	黄油	短边中部起爆
22	Zr_{-2}管，ϕ43.0×1.75×120	1Cr18Ni9Ti 管，ϕ50.0×3.25×110	TNT	0.55	0.25	黄油	上端起爆
23	Zr_{-2}管，ϕ52.0×2.0×130	1Cr18Ni9Ti 管，ϕ60.0×3.0×125	TNT	0.45	1	黄油	上端起爆
24	Ni，2.05×203×402	1Cr18Ni9Ti，9.55×201×418	25#	2.4	6	黄油	短边中部起爆
25	Ni，1.6×535×1 032	1Cr18Ni9Ti，11.9×585×1 011	25#	2.2	6	黄油	短边中部起爆
26	Ni，2.1×218×405	TA2，10.3×204×400	25#	2.4	6	黄油	短边中部起爆
27	Ni，1.7×530×1 050	TA2，10.3×507×1 032	25#	2.2	6	黄油	中心起爆
28	T1，2.5×710×710	TA2，10×700×700	2#	1.4	4	黄油	中心起爆
29	TA2，3×550×1 050	T1，6×500×1 000	2#	1.5	5	黄油	中心起爆
30	TA2，5×1 050×3 050	1Cr18Ni9Ti，10×1 000×3 000	25#	2.0	6.5	黄油	中心起爆
31	L2，12×1 050×2 050	1Cr18Ni9Ti，18×1 000×2 000	25#	2.5	8.5	黄油	中心起爆
32	CuNi，4.64×120×300	AgAuNi，5.5×115×285	2#	3.4	5①，40′	黄油	短边中部起爆
	Au，0.92×110×270	AgAuN－CuNi，10.2×115×285	2#	1.1	3	黄油	短边中部起爆

① 20（5）为起爆端的最小间隙（h_1，min），48′（40′、10′）即以 20（5）为基的安装角；

② δ_0 为药厚（mm），除 22# 和 23# 为复合管外，其余均为复合板；2# 为硝铵岩石炸药，25# 和 31# 为在 2# 的基础上加 25% 和 31% 的食盐的炸药。

W_g 为每平方厘米的装药量。

h_o 为覆层与基层的间隙距离。



(a) 钛－钢　×50　(b) 铝－钢　×50　(c) 铜－钛　×50

(d) 镍－不锈钢　×50　(e) 银－铜　×150　(f) 镍－钛　×200

(g) 金－银金镍　×50　(h) 银金镍－铜镍　×50　(i) 铝－铜　×15

(j) 不锈钢－铜　×50　(k) 不锈钢－钢　×100

图 13.2-8　几种爆炸焊接双金属结合区的波形形貌



(l) 铝-铝　×50



(m) 铜-铜　×50

续图 13.2-8　几种爆炸焊接双金属结合区的波形形貌

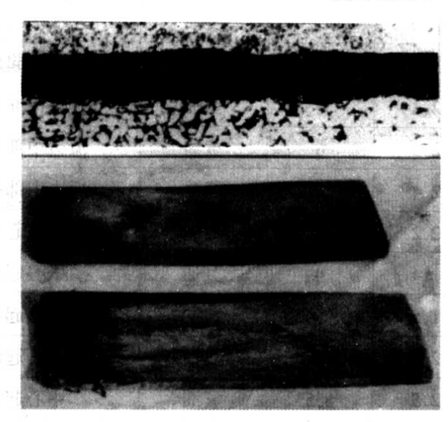


图 13.2-9　钛-钢爆炸复合板结合区内的熔化
上：纵断面上的熔化层（黑色部分），×50
中、下：钢侧整个结合面上的熔化

熔化层形成的原因是：爆炸焊接过程以爆速（数千米每秒）进行着。覆板和基板之间的间隙内未及时排出的少量气体（形成气泡），在高压下被绝热压缩。此绝热压缩过程便将覆板吸收的巨大的爆炸载荷转换成热能，如此之多的热能聚集在界面上，必然引起气泡周围基体金属的温度升高。当此温度达到金属的熔点之后，就造成了金属的熔化。冷凝后，此熔化金属就以薄层形式均匀或不均匀地分布在界面上。

由图 13.2-8 可知，特别是在高倍放大的情况下，在波形界面的两侧可以发现基体金属的晶粒发生了不同形状和不同形式的塑性变形。例如在钛-钢复合板的结合区波形内，在钢侧，晶粒呈现拉伸式和纤维状的塑性变形。距界面越近，这种塑性变形的程度越严重。离开波形区后便呈现出原始晶粒的形状，但仍可发现双晶形式的塑性变形。这种逐渐减弱的塑性变形梯度与由爆炸载荷分解出来的从界面开始逐渐减弱的切向应力有关。而在钛侧，则出现“飞线”——绝热剪切线。研究表明，这种“飞线”也是一种塑性变形形式和塑性变形组织。由图 13.2-8 还可见，在波形的一侧或两侧还出现了大小和形状不同的漩涡区（熔化块）。其形成的原因是：在界面金属进行塑性变形的过程中，会将外界能量的 95%以上转换成热能。当如此之多的热能使部分塑性变形金属的温度升高到它的熔点后，必然使这部分金属发生熔化。这熔化了的金属原本均匀地分布在界面上。然而，随着界面波形的形成，它们被推压到了波前和波后的漩涡区内，于是冷凝后就形成了波前和波后的熔化块。应当指出，最后必定还有少量的金属熔体残留在波脊上，其厚度以微米计。

由金属物理学的基本原理可知，在爆炸焊接过程中，由于界面两侧不同金属间高的（100%的）浓度梯度、高压（数千至数万兆帕）、高温（数千至数万摄氏温度）和高温下金属的塑性变形及熔化等条件的存在，及其综合的作用，必然导致界面两侧不同金属原子之间的相互扩散。这种扩散现象和扩散参数使用金相显微镜、电子显微镜和电子探针，以及其他检测手段都可以检测和度量出来。

由上述爆炸复合材料结合区组织形态的讨论不难发现，这种结合区具有金属的塑性变形、熔化和扩散的明显特征。这些特征就是在爆炸载荷下结合区金属所进行的一系列的冶金过程。正是这些冶金过程造成了金属间的冶金结合。这些特征也是将爆炸焊接的基本原理建立在压力焊（由于塑性变形）、熔化焊（由于熔化）和扩散焊（由于扩散）基础之上的理论依据。

也正由于爆炸复合材料各层之间是冶金结合的，因此这类材料具有良好的结合性能、加工性能和使用性能。

1.5　爆炸复合材料的性能

1.5.1　爆炸复合材料的力学性能

在不同的爆炸焊接工艺下，爆炸复合材料具有不同的结合区组织，因而具有不同的力学性能。在典型的爆炸焊接工艺和典型的结合区组织的情况下，许多爆炸复合材料的一些检验项目的力学性能数据见表 13.2-3。由这些数据可知，这类材料的结合强度是高的。

表 13.2-3　一些爆炸复合材料的力学性能

No	爆炸复合材料	σ_τ /MPa	σ_f /MPa	$\sigma_{b\tau}$ /MPa	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ψ /%	内弯曲 /(°)	外弯曲 /(°)	a_K /J·cm^{-2}
1	钛-钢	342	359	250	608	562	4.5	40	180	180	118～157
2	不锈钢-钢	493	525	350	549	513	18.5	45	180	180	83.3
3	铜-钢	194	294	240	421	382	24	45	180	180	86
4	铝-钢	71	117	71	104						
5	铝-不锈钢	80	123								
6	铝-铜	76	93	90	285		9.2		180		
7	银-铜			256	410				>150		
8	AgAuNi-CuNi		243	211					>138	>145	
9	Zr_{-2}+1Cr18Ni9Ti 复合管			383					>100	>100	

续表 13.2-3

No	爆炸复合材料	σ_τ /MPa	σ_f /MPa	$\sigma_{b\tau}$ /MPa	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ψ /%	内弯曲 /(°)	外弯曲 /(°)	a_K /J·cm^{-2}
10	Zr2.5Nb－1Cr18Ni9Ti 复合管	299							>100		
11	镍－不锈钢	536	415						180	180	
12	镍－钛	479	330						180		
13	铜－钛	250	230	196					180		
14	钛－不锈钢	402	541						180	180	
15	镍－钢	307	368		333		35		180	180	112

注：σ_τ 为抗剪强度；σ_f 为分离强度；$\sigma_{b\tau}$为抗拉剪强度；弯曲试验时通常 $d=2t$，即弯头直径等于板厚的 2 倍；内弯时覆层在内，外弯时覆层在外；除注明者外，其余均为复合板的。

1.5.2　爆炸复合材料的加工性能

由表 13.2-3 中的数据可见，爆炸复合材料具有高的结合强度。因此，这类材料经受得住后续多种形式的和多次的压力加工、机械加工、焊接和热处理，而不会分层和开裂。这些加工和处理工艺的实施，为爆炸复合材料及其产品在生产和科学技术中获得广泛应用打下了良好的基础。

1.6　爆炸复合材料的应用

1）爆炸复合材料的化学和物理性能在工程中的应用　爆炸复合材料通常由具有一些特殊化学和物理性能的覆层金属和具有高强度及低成本的贱金属或富金属的基层组成。它们在使用过程中，主要考核覆层金属的化学和物理性能的变化，以此评定它们的使用性能和使用价值。为此，下面简要地讨论这一问题。

众所周知，爆炸复合材料中的很大一部分的覆层是耐蚀材料，它们用作化工和压力容器的结构材料。它们在减缓和预防金属材料的化学及物理－化学腐蚀中起着重要的作用。典型事实和数据如下。

如图 13.2-10 所示。对于不锈钢－钢复合板来说，就不锈钢层的耐蚀性而言，爆炸焊接法是优于轧制焊接法的。对于钛－钢复合板来说，由于钛的耐蚀性与加工工艺关系不大，所以钛的耐蚀性在两种制造方法下差不多。

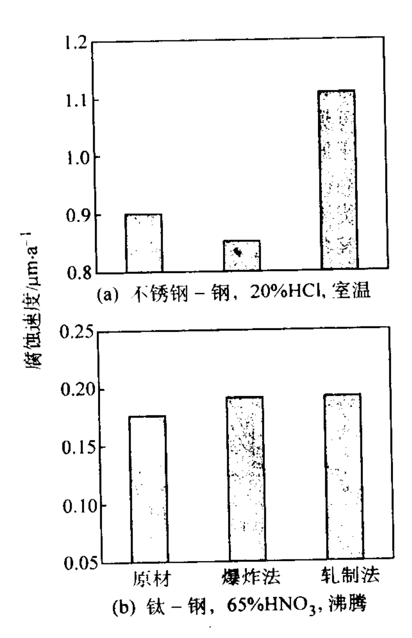


图 13.2-10　两种复合板在不同制造方法下的耐蚀性

NHB－1＋922 钢复合板覆层化学点蚀试验的结果见表 13.2-4。由表中数据可见，爆炸焊接后，该覆层的耐点蚀性能有所提高。其电化学性能亦有所提高（见表 13.2-5）。

表 13.2-4　NHB－1 钢爆炸焊接前后的点蚀试验结果

材质及其状态	试验时间 /h	平均腐蚀速度 /g·m^{-2}·d^{-1}	备　注
原始态 NHB－1 钢	168	0.04	4 个试样
爆炸焊接态 NHB－1 钢	168	0.03	5 个试样

注：NHB－1 为 00Cr20Ni25Mo5 耐海水腐蚀不锈钢。

表 13.2-5　NHB－1 钢爆炸焊接前后的 E_b 和 E_p 值

材质及其状态	击破电位 E_b/V				保护电位 E_p/V			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
原始态 NHB－1 钢	0.88	0.96	0.86	0.90	0.88	0.96	0.86	0.90
爆炸焊接态 NHB－1 钢	0.98	0.93	0.95	0.95	0.95	0.93	0.95	0.94

由图 13.2-11 可见，在此不锈钢覆层对晶间腐蚀的多层试验时，结合区内钢的溶解过程急剧加速，这与该区高的组织和化学不均匀性有关。随着远离结合区，腐蚀过程迅速减慢，在覆层表面达到最小值。这与表面材料的爆炸硬化和压应力的存在密切相关，这种压应力有利于耐蚀性的提高。

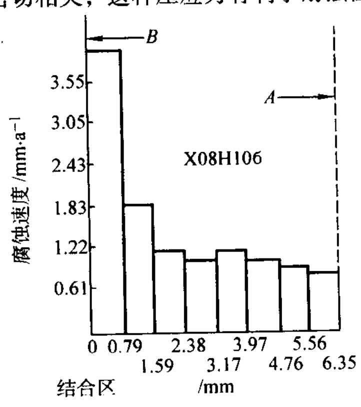


图 13.2-11　在 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 H_2SO_4 溶液中，X08H10Ъ－X2M 复合板距结合区不同距离上覆层的腐蚀速度
A—覆层表面；B—界面

爆炸压力对材料腐蚀性能的影响见表 13.2-6。由表 13.2-6 中数据可知，高压对这两种奥氏体钢的晶间腐蚀倾向影响不大，只有在压力 > 50 000 MPa 时才明显出现。实际上，在爆炸焊接的条件下，与浸蚀性介质接触的覆层外表面上的最大压力通常不会超过这个数字。

表 13.2-6 在不同介质中奥氏体钢的晶间腐蚀与爆炸压力的关系

压力/MPa	质量损失/10^{-5} g				
	X08H10				X25H20
	奥氏体化		奥氏体化+回火		奥氏体化
	65% HNO_3	$Fe_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4	65% HNO_3	$Fe_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4	65% HNO_3
—	47	194	118	987	40
9 000	47	200	199	1 103	38
12 200	49	248	213	1 273	44
19 000	62	256	172	1 085	65
31 000	69	255	157	1 394	95
54 000	73	310	229	1 576	1 100

B30－922 钢复合板覆层的应力腐蚀性能见表 13.2-7 和表 13.2-8。

表 13.2-7 B30－922 双金属环形试样应力腐蚀试验

试样及试验准备	状态	腐蚀条件	腐蚀时间/d	结果
试样尺寸 2 mm×15 mm×200 mm，绕 $d=34$ mm 的弯心弯曲 180°后，用带塑料皮的金属丝把试样的两个端头捆紧，使之成细环形状，因而产生一定的应力	供货态	应力计算值 $0.95\sigma_{0.2}$，介质为 3.5 % NaCl 水溶液，温度 35℃±1℃，空气温度 40℃±2℃，在腐蚀轮上的浸露比为 1:5	>94	无应力腐蚀开裂
	复合后靠近界面取样		>94	
	复合后靠近外表面取样		>94	

表 13.2-8 B30－922 钢双金属弓形试样应力腐蚀试验

试样及试验准备	状态	腐蚀条件	腐蚀时间/d	结果
试样尺寸 2 mm×15 mm×210 mm，通过夹具使其成弓形，其挠度以试样产生 $0.95\sigma_{0.2}$ 的计算应力为准则	供货态	应力计算值 $0.95\sigma_{0.2}$，介质为 3.5% NaCl 水溶液，温度 35℃±1℃，空气温度 40℃±2℃，在腐蚀轮上的浸露比为 1:5	>94	无应力腐蚀开裂
	复合后靠近界面取样		>94	
	复合后靠近外表面取样		>94	

另一些金属材料的耐蚀性能见表 13.2-9 所列，由此可见，爆炸复合材料的耐蚀性通常有所提高。

表 13.2-9 爆炸复合材料的耐蚀性能

金属材料	腐蚀液（沸腾）	基材/mm·a⁻¹	爆炸复合材料/mm·a⁻¹
钛（TP35）	5% H_2SO_4	0.92	0.097
	65% HNO_3	0.91	0.28
不锈钢（SUS27）	5% H_2SO_4	0.085	0.095
	65% HNO_3	0.63	0.56
铜（CUP_2－O）	1% H_2SO_4	0.99	0.81
	1% HCl	1.27	1.33
阿姆斯合金（ABP_1－O）	1% H_2SO_4	0.105	0.150
	1% HCl	0.65	0.63

钛合金（TA5）－钢（902）复合板的磁致伸缩空泡腐蚀试验的结果如图 13.2-12 所示。由图可见，该复合板的空泡腐蚀性能与单金属 TA5 和 BT6 钛合金一样。试验条件是：介质为 3% NaCl 蒸馏水溶液，室温，电极电流为 300～320 A。

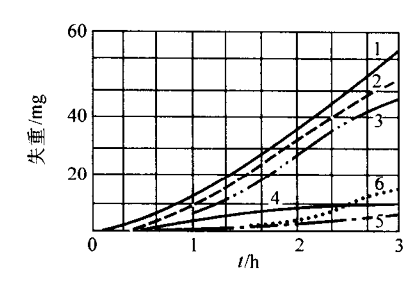


图 13.2-12 几种金属材料空泡腐蚀试验后失重与试验时间的关系

1—902 钢；2—909 钢；3—AK－25；4—TA5；5—BT6；6—TA5－902 钢复合板

在 KCl 和 HNO_3 中，钛－钢复合板的耐蚀性能只取决于钛覆层，而与复合板的制造方法无关。用经爆炸焊接的、退火的、焊缝未经任何处理的钛层，在 HCl、H_2SO_4 和 CHCOOH 中作了试验，没有发现因爆炸加工、热处理和焊接而引起的耐蚀性的降低。将钛和钛－钢复合板的钛覆层在尿素合成塔容器的旁路中进行了电化学的测定。结果表明，爆炸时的高温热作用对钛的耐蚀性没有什么影响（见图 13.2-13）。

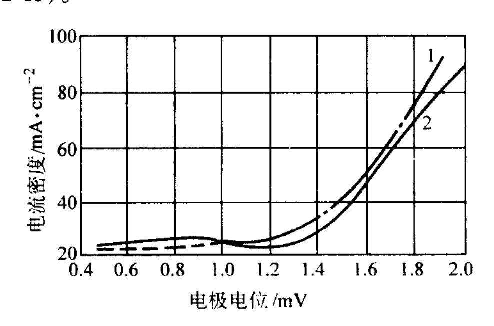


图 13.2-13 爆炸焊接对钛在尿素合成塔中电化学形为的影响

1—原始钛板；2—爆炸焊接的钛覆层

爆炸焊接的以 X18H10T 和 0X13 钢为覆层，以 G3 和 22K 钢为基层的双层钢试样的空化稳定性如图 13.2-14 所示。由图 13.2-14a 可见，被 X18H10T 钢复合的制品的空化稳定性，实际上处于原始的冷轧板的稳定性水平。此时不经热处理的稳定性最高。随着热处理温度和时间的增加，金属的失重几乎等于供货下的冷轧板标准试样的失重。未经热处理的空化稳定性的某些提高，可以用表面硬度的某些增加来解

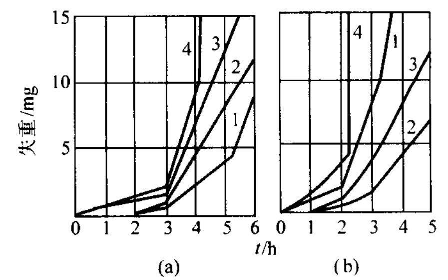


图 13.2-14 被 X18H10T（a）和 0X13（b）爆炸复合的双层钢试样的空化稳定性

1—没有热处理的；2—标准试样（X18H10T 为冷轧板）；3—630℃回火；4—930℃回火

释，这种增加是爆炸焊接过程中它们的爆炸硬化引起的。由图13.2-14b可知，被0X13钢复合的和未经热处理的试样的空化稳定性比X18H10T钢的标准试样低一些，因为它只有很小的爆炸硬化趋势。930℃下退火将降低该双金属试样的空化稳定性。在650℃下回火的0X13钢有接近X18H10T钢的空化稳定性。0X13－22K钢双金属的比较试验指出，爆炸焊接的该种双金属的空化稳定性，类似于用其他方法获得的该种双金属的空化稳定性（共同轧制、堆焊和随后轧制）。这种稳定性是水电站水轮机叶片的选材标准。

不锈钢－钢复合板的晶间腐蚀与热处理和覆层表面加工的关系见表13.2-10。由表中数据可见，覆层表面的腐蚀和加工将加速晶间腐蚀过程。与磨削过的表面相比，它的深度增加3～4倍。并且，磨光试样的热循环处理增加晶间腐蚀的强度和深度至4～5倍。

表13.2-10 X18H10T－09Г2C复合板晶间腐蚀的深度与表面加工的关系

1 150℃淬火后热处理	表面加工	晶间腐蚀深度/mm
550℃回火	磨光	0.05
	抛光	0.05
	抛光＋腐蚀	0.16
650℃回火	磨光	0.10
	抛光	0.10
	抛光＋腐蚀	0.40
20℃～650℃热循环	磨光	0.55
650℃回火＋20℃～650℃热循环	磨光	0.53

注：用AM法试验24 h。

实验研究了347不锈钢＋A287－D钢复合板对晶间腐蚀裂纹的稳定性。确定，在草酸中经阳极腐蚀试验后的金相分析指出，长时间退火后，该不锈钢的腐蚀速度仅在靠近界面的位置上才有大的变化，这是由于碳的扩散而形成碳化物所致。在该扩散区之外，其中包括经受腐蚀介质作用的覆层外表面上，腐蚀速度没有大的改变。

根据该复合板在25g $Fe_2(SO_4)_3$ ＋600 mL 50% H_2SO_4 的溶液中腐蚀120 h的重量损失，确定了腐蚀速度。结果指出，不仅在原始态下，而且在899℃和1 h的稳定化退火后，不锈钢的腐蚀速度是每月0.058 4 mm。

用不锈钢（304L）－钢（A212B）试样，在154℃沸腾的氯化镁溶液中，进行了覆层的腐蚀破裂试验。结合区用聚四氟乙烯绝缘。结果显示碳钢迅速腐蚀，而阴极保护不锈钢。保持500 h后，被抛光的外表面变暗，但没有发现裂纹。

有文献指出，石油和天然气气田装备的腐蚀，在突然性和速度方面，焊接接头的硫化氢破裂是最危险的。因此，在电焊和焊缝热处理工艺的改进，以及采用新的焊接工艺（接触焊和爆炸焊等）方面做了一些工作。试验结果表明，在爆炸焊接接头中没有危险的近缝区，它仅有宽0.05～0.25 mm的微观结合区。该区非常强固，并且承受得了 H_2S 的腐蚀。在800～850℃，经30 min回火后，不仅将完全消除爆炸焊接接头对 H_2S 脆性高的趋势，而且将稳定下来，这样做成的接头更加可靠。

生产硝酸的加热器反应池一般用工业纯铝来制造，并用熔化焊焊接。这样的设备只能大约使用4个月。设备使用寿命不长是焊缝的物理－力学和电化学的不均匀性高造成的。为了增加使用期限，后来利用了高纯铝并使焊缝金属变性处理。即使这样，使用寿命也仅增加3倍。过热区和焊口补焊金属的耐蚀性低的问题仍然存在。

用基体金属材料完全覆盖焊缝金属是提高焊接接头和装置耐蚀性的根本措施。这种覆盖借助爆炸焊接来实现。即用爆炸焊接的方法，使高纯铝板将熔化焊缝完全覆盖起来。试验结果表明，这种方法效果显著。

用爆炸焊接法制造了衬铝的锆合金管。这种复合管用作反应堆中的压力管。铝的作用是构成一道防氢层，防止反应堆工作时锆合金氢化。

由上述大量事实可以看出，爆炸复合材料作为一种耐蚀结构材料，既有覆层良好的耐蚀性能，又有基层高强度和低成本的特点——这类材料的价格仅为相应覆层单金属材料价格的1/2～1/5，甚至更低。从而为生产和科学技术中的腐蚀与防护，提供了一整套新型的和价廉物美的结构材料系统。而爆炸焊接为这个材料系统的建立提供了一种先进的和卓有成效的生产技术。

2）爆炸复合材料的过渡接头在工程中的应用　用爆炸复合材料能够制作各种形状的异种金属材料的过渡连接头。这种过渡接头在连接异种结构材料和异种导电材料中有重要的应用。这种应用实质上是变不同金属的焊接为相同金属的焊接，从而为任意异种金属的连接提供一个新思路和好方法。

对连接异种结构材料而言，例如，锆合金－不锈钢管接头，其锆合金管的一端用电子束焊与锆合金长管相焊接，放入反应堆内；而其不锈钢管的一端用氩弧焊与不锈钢长管相焊接置于堆外，从而形成这两种管材的完整系统而用于核工程中。此类管接头还有钼－不锈钢管接头和因科镍－不锈钢管接头。另外，钛－不锈钢管接头能够将阿波罗宇宙飞船上钛的登月仓和燃料箱与不锈钢的燃料管连接起来。我国大连爆炸加工研究所研制的高强度锻铝－不锈钢管接头已用于航天火箭内。铝－钢板接头可以将船舰的铝质上层建筑和钢质甲板连成一片。铜－铝管接头能够使电冰箱管路系统中的铜管与蒸发器的铝管相连接。此外，同种和异种材料的管接头的就地爆炸焊接能够在电缆、石油和天燃气管道的连接中发挥重要的作用。据资料报道，用相应的管接头爆炸连接了超过5 000 km的通讯电缆，连接了数千千米的石油管道（接头达数10万个），铺设了1 090 km的天然气管道。用这种管接头和爆炸焊接技术作业速度快和质量好。

对连接异种导电材料来说，过渡接头的金属组合有：铜－铝、铜－钛、铜－钢、铝－钢、银－铜、铝－钛－钢、铝－钛－不锈钢等。它们在电力、电子和电化学中有重要的应用。例如，铝－钢板接头在电解铝工业中，连接铝母线和钢电极棒。这种过渡电接头已成为现代化炼铝设备的必需品。在电解铜中使用了钛－铜管棒接头。在车间输电线路和油压开关上使用了铜－铝过渡片。

常用过渡电接头的界面电阻值如表13.2-11所列。这种电阻值与相应的单金属的差不多。过渡电接头的使用对于提高产品质量和产量、增强线路和设备的安全运行能力、节能，以及环保都有很大的意义。

表13.2-11 常用过渡电接头的界面电阻

材料组合		铜－铝	铜－钛	铜－钢	铝－钢	铝－不锈钢
界面电阻 /10^{-7} Ω·cm^{-2}	爆炸态	1.82	13.5	9.83	8.12	45.1
	热循环态	1.87	11.6	8.68	6.41	44.5

上述两种类型的过渡接头中，异种金属间的结合强度与相应的爆炸复合材料相同。其形状可以是板、管、管棒和异形的，能够依实际需要任意设计和制造。

3）爆炸复合材料的另一些工程应用　下面汇集爆炸复合材料的另一些应用实例。

用钛 - 钢复合板制作处理城市污水的装置。用铜 - 不锈钢或铜镍合金 - 低碳钢复合板制作存放核废物的容器。用铜 - 钛复合板制造海洋石油平台的结构。铝 - 钛 - 不锈钢管接头用于大型冷炼机的部件与液氮和液氧的输送管道的过渡连接。用铜 - 不锈钢或铜 - 低碳钢复合板制作具有良好导热性、刚性和美观的烹饪用具。用两层或多层复合板制作多硬度的装甲板。直径 3 150 mm、重约 45 t 的镍合金 - 低合金钢管板用来制造大功率的水 - 水反应堆蒸汽发电机的管板。铜 - 钢和铝 - 钢复合材料可制造双金属的轴承、轴瓦及衬管。用铜 - 钢复合板制造电冶金炉和熔化炉的双层水冷外壳及双层结晶器，以及用这种大面积的复合板制造高能物理研究用的直线加速器的腔体。铜 - 铝复合管用于高压配电站的接线柱。在化学工业中用铜 - 铝汇流排代替铜的汇流排，以便节省铜材。铜 - 铝过渡接头在铝型材的表面处理和大型电渡设备的生产中有广泛的应用。银 - 铜、银 - 铁、银 - 不锈钢、金 - 银金（铜）镍 - 铜镍等双层和三层触头材料在电子、机械、航空和航天等领域有广阔的应用前景。铅 - 铜、铅 - 钛、铅 - 铝、铅 - 钢等复合材料适于在离子辐射场和浸蚀性介质中，以及在强振动载荷下工作，制造同时保护离子辐射和屏蔽强大电磁场的装置。镍 - 钛、镍 - 不锈钢复合板用来制造造纸的机械。钛 - 铜复合管棒作为制碱电解槽的新型电极材料，以其优良的导电性和耐蚀性替代了传统的石墨电极。钛 - 铝等轻型复合材料 20 世纪中叶就成为航空和航天工业中竞相研制和发展的新材料。镍 - 钢复合板在制碱化工设备上的应用是一条节镍和省镍的必然之举。锆 - 钢、铌 - 钢和钽 - 钢复合板在更为苛刻的浸蚀性介质中的应用是一个新的发展方向。爆炸焊接和爆炸 + 压力加工技术在制造双层及多层、特别是新型热双金属方面尤具优势。汽车、拖拉机和其他重型机械上使用的减磨双金属，爆炸焊接 + 压力加工工艺在此方面获得了良好的应用。超导复合材料是爆炸焊接的一个新的应用领域。爆炸加工（包括爆炸焊接）在核工程中有良好的应用前景。金属与陶瓷、玻璃和塑料的爆炸焊接及其广泛应用是有关科技人员努力探讨的课题。普通钢和高强合金钢的复合刀具的刃口强度达 2 400 MPa。将爆炸焊接的多达 600 层的金属箔材进行切割和展开而形成航空器和航天器上用的峰窝结构。高温高压条件下使用的双金属管板利用爆炸焊接 - 爆炸成形工艺一气呵成和一次成功。运用成排、成堆和成组爆炸焊接的技术重复及大批量地生产双层、三层和多层复合板（坯）。应用爆炸焊接法生产的金属基纤维增强复合材料，具有高的横向力学性能和层间抗剪强度、高的工作温度、坚硬耐腐蚀和稳定持久等特点，并具有导电和导热等特性。金属粉末或金属粉末与金属板的爆炸焊接是粉末冶金技术的一大发展。蒸汽管道、煤气管道、石油管道、天然气管道、自来水管道和灰渣管道的爆炸焊接连接，工艺简单、操作方便和成本低。热交换器特别是核反应堆的热交换器中，破损传热管的爆炸焊接堵塞速度快和质量好。爆炸焊接技术——实为一种制造复合材料的方法——为维修和利用一些大型、重要、复杂及贵重的设备、部件和零件以及材料提供了一个好方法。

特别需要指出的是，由于钛 - 钢、不锈钢 - 钢、铜 - 钢和镍 - 钢等爆炸复合材料具有优良的耐蚀性、高的力学强度和低成本的特点，40 多年来，尤其是在化工、石油化学和压力容器工业中获得了广泛的应用。例如，用其制造各种反应塔、沉析槽、搅拌器、高压釜、洗涤塔、染色缸、蒸发器、蒸馏罐、环保设备、海水淡化装置和各类热交换器等，从而在生产和科学技术中发挥了重要的作用。

1990 年美国复合材料的发货量为 119 万吨，1991 年保持此水平。这么多复合材料主要用于汽车、飞机、环保设备和石油化工设备。1995 年 ~ 1997 年间，美国复合材料的需求动向见表 13.2-12。其中，无疑包括相当数量的金属复合材料，也无疑不乏用爆炸焊接和爆炸焊接 + 压力加工工艺生产的。就像这个国家的多层金属硬币材料那样。由此可见，爆炸焊接技术的发展前途和爆炸复合材料的应用前景是何等的光明与灿烂。

表 13.2-12　美国按用途区分的复合材料的需求动向

万吨

用途	陆地运输	建筑	耐蚀设备	舟艇船舶	电子电器	消防器材	家电办公	其他	航空航天	合计
1995 年（实绩）	44.48	28.51	17.87	16.85	14.26	8.34	7.55	4.83	1.07	142.76
1996 年（推定）	45.23	29.68	17.26	16.67	14.47	8.40	8.01	4.86	1.07	146.02
1997 年（预测）	45.35	30.16	18.31	16.38	14.78	9.39	7.84	5.11	1.09	148.41

综上所述，爆炸复合材料从 20 世纪 60 年代初开始获得应用以来，40 多年间，不仅以其优良的使用性能，而且以其日益增长的、总计以数千万吨计的产量赢得了工业社会的承认和信任，从而使得它们的应用领域不断扩大。这些领域包括：材料保护、表面工程、能源技术、工程机械、机器制造、舟艇船舶、交通运输、冶金建筑、电工电子、消防器材、办公用品、仪表家电、医药化肥、食品轻工、环境保护、水利水电、超导材料、低温装置、海洋工程、国防军工、航空航天和原子能科学等。实际上，可以说，凡是使用金属材料特别是那些使用稀缺和贵重金属材料的地方，爆炸复合材料都有用武之地，并能一展雄风。而且，这些应用通常是十分新颖和独特的。限制爆炸复合材料进一步应用和发展的因素，仅仅是设计人员的想象力和创造性。

文献［2］汇集了几十年来国内外本学科的科技人员研究、开发和生产的数百上千计的爆炸复合材料的品种及类型，以及它们的工程应用的大量资料。

2　爆炸复合材料的压力加工

大家知道，用爆炸焊接法生产的大量金属复合材料，在一般情况下还不能直接地用于生产和科学技术中。它们要获得实际的应用，通常还得进行多种形式的后续加工，如压力加工、机械加工、热处理、焊接和性能检验等，废料也要进行回收、处理和再利用。因此，这类材料的后续加工是爆炸焊接和爆炸复合材料这两门学科的重要组成部分。实际上，这些课题的良好解决，也会大大地促进它们的应用和发展。

本节讨论爆炸复合材料的压力加工问题。在此应当指出，经过多次和多种形式压力加工后的材料和产品也属于金属复合材料及其制品的范畴，它们的理论和实践也是爆炸焊接和爆炸复合材料的组成部分。

爆炸复合材料与压力加工，例如轧制、冲压、旋压、锻压、挤压、拉拔和爆炸成形等的结合是其历史发展的必然。40 多年来的实践证明，爆炸焊接技术和爆炸复合材料与如此众多的传统的压力加工工艺相联合，对于克服爆炸焊接和爆炸复合材料的局限性，以生产更大、更薄、更长、更短、更粗、更细和异型的金属复合材料及其零部件，显著地增加产量和降低成本，满足生产和科学技术日益增长的多种需求，获得更大的经济效益都具有重要的意义。另外，这种联合还是传统的压力加工技术及其产品的丰富和发展。它们因此相辅相成和相得益彰。所以，爆炸复合材料的压力加工是爆炸焊接和材料工作者的一项重要的研究课题与经常性的工作任务。

2.1 爆炸复合材料压力加工的特点

实践指出，爆炸焊接双金属和多金属的压力加工，与单金属的压力加工有许多相似之处。例如，它们都是在外加载荷下发生的一定形式和形状的塑性变形。在这种变形前有时需要加热，有时不加热；变形过程中都有组织和性能的变化；在这种变化达到一定程度之后需要进行热处理，以恢复其塑性，从而有利后续工序的进行等等。

然而，爆炸复合材料的压力加工也有其特殊之处。以双金属板的轧制为例，首先要考虑两种材料原始的力学性能不同，变形抗力不同，要求的变形速度不同；它们的熔点不同，热轧的加热温度不同及保温时间不同；它们的热导率和线胀系数不同、变形状况不同；它们在高温下相互作用的性质不同，在界面上形成固溶体或金属间化合物的能力不同；轧制后这一切对双金属的组织、结合强度和各自基体性能的影响不同。轧制工艺和其他压力加工工艺的制订，就是要处理好这些矛盾，在千差万别的金属组合中，做到工艺、组织和性能的统一，为轧制的和其他压力加工的金属复合材料及其零部件的正常使用，提供可靠的组织和性能的保证。

例如，不锈钢－钢和钛－钢这两种爆炸复合板坯的热轧制就大不一样。前者两组元中的主要成分均为 Fe，它们的物理和力学性能没有很大的差别，因而其热轧的工艺参数（加热温度、保温时间和加工率等）可以在一个较宽的范围内选择，而不显著地影响其结果。但是，后者当中，钛在882℃时会发生相变并伴随体积变化，它与钢的线胀系数相差很大，特别是 Ti 和 Fe 在高温下会生成多种（Fe_mTi_n 型）硬而脆的金属间化合物。所以，这种组合的复合板的热轧工艺参数的范围较窄而需要慎重选择。否则，热轧后的组织和力学性能很难满足技术要求。类似的金属组合相应地还有镍－钢、镍－不锈钢和镍－钛、钛－不锈钢等。研究表明，对于相图中为固溶体的金属组合，爆炸复合材料的热轧工艺参数的范围较宽；而相图内有金属间化合物的金属组合，爆炸复合材料工艺参数的范围较窄。此为合金相图在爆炸复合材料热加工中的一大应用。

爆炸复合材料后续轧制的优点和特点还表现在如下几个方面。

1）明显提高复合板的表面粗糙度。爆炸焊接后，例如铜－铝复合板的表面粗糙度相应为4级。经两辊－200型轧机轧制后，其表面粗糙度与辊面相同，这种粗糙度为9级，即提高了5级。

2）明显提高复合板的形状精度。爆炸焊接后，复合板会发生颇大的和不规则的宏观塑性变形。轧制以后这种变形随之消失，最多存留一些沿长向的单向弯曲，这种弯曲在平板机上平复以后就很小了。

3）明显提高复合板的厚度尺寸精度。爆炸后，覆板、基板和复合板的厚度尺寸公差无疑是大的。但是，经过轧制以后，特别是冷轧以后，那种厚度公差就小得多了。这种公差随轧机的能力而定。轧机的精度越高，厚度公差越小。例如，对于爆炸＋热轧＋冷轧的三层铝合金复合钎料的箔材来说，其厚度为 0.10 mm 时，厚度公差仅为 ±0.01 mm。

4）轧制加工还能够提高铜－铝复合板的结合强度。在轧制过程中采用大的压缩率以后，结合区内缺陷的数量可以减少到最小的限度。研究指出，由于轧制，爆炸焊接时结合区内形成的脆性相相对数量的减少，波形界面的缓和，以及未焊透、微观裂纹和气孔类型的局部缺陷的“医治”，都会使复合材料的结合强度明显提高。另外，脆性的中间层在轧制时将被破碎，它的碎片和变形金属一起被分散开来。此时，双金属的结合强度与此中间层碎片的相对大小成相反的关系。

2.2 爆炸复合板的轧制

下面以爆炸复合板的轧制为例，讨论爆炸复合材料的压力加工。

这类复合板的轧制根据加热与否分为冷轧、热轧和先热轧后冷轧三种。其产品对应地分为冷轧复合中板和薄板、热轧复合中板、热轧＋冷轧复合薄板（包括带材和箔材）三类。它们的轧制工艺参数由试验确定。

1）冷轧 如果两组元的强度较低和塑性较高，如铜－铝复合板，尽管有一定程度的爆炸硬化，仍可实施冷轧工艺。如果轧机的能力足够大，还可以不经过中间退火而将厚的复合板坯轧至任意小的厚度。银－铜、铜－钛复合板亦可冷轧，只是它们需经中间退火后方能继续轧制。

2）热轧 对于强度较高和塑性较低的金属组合或组合之一来说，例如不锈钢－钢和钛－钢复合板坯的轧制就需要热轧。加热温度依组元的物理性质和在高温下相互作用的特点而定。试验指出，不锈钢－钢复合板坯的热轧加热温度可高至 1 250℃。而钛－钢复合板坯的热轧加热温度最好以不超过钛的相变温度为宜。热轧过程中，特别是那些相图上有金属间化合物的金属组合，第一道次的加工率要大，并以最快的速度轧制到所需要的厚度（厚度≥4 mm 的复合中板）。

3）先热轧后冷轧 例如厚度在 3 mm 以下的不锈钢－钢复合薄（卷）板，就需要将热轧过的中板经中间退火后再进行冷轧。冷轧过程中还需要进行 1～2 次的中间退火。有的为了获得既定组织和性能的复合薄板，还要进行成品退火。对于耐蚀的奥氏体不锈钢层来说，为了恢复其耐蚀性，该中、薄复合板还要进行固溶处理。

一些爆炸复合板的轧制工艺见表 13.2-13。

表 13.2-13 一些爆炸复合板的轧制工艺

No	金属组合	坯料尺寸/mm	轧制工艺	总加工率/%
1	不锈钢－钢	（20＋150）×1 000×2 000	1）1 150℃保温 0.5～1 h，热轧至 10 mm 或 4 mm 2）表面处理和中间退火后，由 4 mm 冷轧成各种厚度的薄（卷）板	94 或 98 ＞99
2	钛－钢	（15＋100）×500×1 000	820℃下保温 0.5 h，热轧至 15 mm	87
3	黄铜－钢	厚度（10＋30）	700℃下加热，7 道次轧至 4.5 mm	88.8
4	Au－AgAuNi－CuNi	（0.92＋5.54＋4.64）×110×270	中间退火后冷轧至 3 mm	73
5	铜－LY12	（2＋6）×595×930	450℃加热 0.5 h，热轧至 4 mm	50
6	镍－不锈钢	（1.6＋11.9）×508×1 011	1）1 000℃加热 0.3 h，热轧至 2.5 mm 2）再冷轧至 1.0 mm、0.5 mm 和 0.25 mm	80 ＞92

续表 13.2-13

No	金属组合	坯料尺寸/mm	轧制工艺	总加工率/%
7	镍 - 钛	(1.7 + 10.3) × 507 × 1 032	1) 800℃加热 0.3 h，热轧至 2.5 mm;	79.2
			2) 再冷轧至 1.0 mm、0.5 mm 和 0.25 mm	> 91.7
8	铜 - 铝	(0.9 + 3.5) × 250 × 500	冷轧至 1.0 mm、0.5 mm 和 0.25 mm	> 77.3
		(1.2 + 2.5) × 250 × 500	冷轧至 1.0 mm、0.5 mm 和 0.25 mm	> 73
9	铜 - LY2M	(2.5 + 5.0) × 200 × 500	450℃加热 0.3 h，热轧至 2.5 mm，再冷轧至 1.0 mm、0.5 mm 和 0.25 mm	> 86.7
10	铝硅合金 - 铝锰合金 - 铝硅合金	(10 + 80 + 10) × 600 × 2 000	500℃加热 2 h，热轧至 6 mm，再冷轧至 1.5 mm，中间退火后轧至 0.17 mm，中间退火后再轧至 0.10 mm	99.9

钛 - 钢爆炸复合板在 850℃以下加热是适宜的，此时其结合强度能够满足技术要求（≥137 MPa）。爆炸 + 轧制工艺的联合，对于克服爆炸焊接工艺在尺寸上的限制、生产更大面积的复合板和降低成本有重要的意义。

不锈钢 - 钢大厚度爆炸复合板坯的轧制工艺为：在 1 050 ~ 1 150℃下加热并保温 0.5 ~ 1 h，在热轧机上将板坯轧至 10 mm。第一道次加工率 > 20%，总加工率为 83%，终轧温度 > 920℃，随后空冷或水冷。或将板坯热轧至 8 ~ 4 mm。由此获得的复合中板经校平和表面处理后便可直接使用。

多种组合的爆炸复合板坯的轧制工艺和结果如下。

1) 不锈钢 - 低合金钢　这种复合板覆层厚 10 mm，基层厚 50 mm。在 1 250℃进行热轧试验，覆层与基层的分离强度为 402 ~ 539 MPa。

为了制备厚 12 ~ 40 mm、面积 20 m^2 的该复合板，采用厚 80 ~ 200 mm、长 2 m 的低合金钢板坯，而不锈钢板的厚度为 16 mm 和 20 mm。爆炸焊接后对它们进行了轧制，该轧制复合板的抗剪强度是 343 ~ 539 MPa。

2) 不锈钢 - 钢（G3）　为了获得双金属坯料，利用了厚 105 ~ 165 mm 和长 2 m 的低合金钢板坯，以及厚 16 mm 和 20 mm 的不锈钢板。

爆炸焊接后的坯料经过热轧成为厚 32 ~ 45 mm 的复合板。其抗剪强度平均为 343 MPa，分离强度平均为 470 MPa，覆层厚度在 4.5 mm 左右。

3) 不锈钢 - 锅炉钢　研究了厚度从 32 ~ 110 mm，面积 22 m^2 的不锈钢 - 锅炉钢的复合板。为此利用了厚 215 mm 和长 3 m 的锅炉钢板坯、厚 10 mm 和 16 mm 的不锈钢板。

4) 钛 - 钢　为了轧制，利用了 BT1 - 1 + G3、厚 25 ~ 52.5 mm（钛层厚 6 mm 和 8 mm）的双金属板坯。通常在 1 000 ~ 700℃下进行加热和轧制。在轧制过程中总的相对压缩率是 50% ~ 80%，其轧制工艺见表 13.2-14，其力学性能见表 13.2-16。

表 13.2-14　钛 - 钢复合爆炸复合板的热轧工艺

加热温度/℃	保温时间/min	开轧温度/℃	轧制后复合板的尺寸/mm × mm × mm	ε/%	δ′/mm	n
1 010	30	880	14 × 500 × 3 700	72.5	1.6	1.04
960	27	820	15 × 500 × 3 700	70.5	1.8	0.97

注：$n = \delta_1\delta_2/\delta'_1\delta'_2$，即各层变形的不均匀系数，$\delta_1$、$\delta_2$ 和 δ'_1、δ'_2 为轧制前后覆层和基层的厚度。

2.3　爆炸 + 轧制复合板结合区的微观组织

图 13.2-15 ~ 图 13.2-18 为几种复合板在爆炸态和轧制态的结合区形貌。其中，图 13.2-15a 显示该复合板在原始态下结合区为波状，这种形状是所有爆炸复合材料所共有的和特有的。检验表明，这种结合区还具有塑性变形、熔化和扩散的明显特征，这种特征是爆炸复合材料冶金结合的标志。由该图 13.2-15b ~ 图 13.2-15g 可知，在不同的工艺下轧制后，结合区的波状逐渐展平，当加工率 > 50% 以后波形界面就变成平直的了。由于加热，变形区的金属发生了再结晶和晶粒长大。由于钢的再结晶温度较钛为低，在 700 ~ 800℃热轧后钢的晶粒较钛的为大。850℃时上述过程继续，只是界面上出现了一条白色的窄带。900℃时这条白带加宽。在 1 000℃热轧后，结合区明显地可以分为几个区域，自下而上为：钢中铁素体和珠光体的混合区，钢侧的脱碳区，Fe、C 和 Ti 的混合区，被 Fe 稳定了的 α - Ti 区，β - Ti 针状组织区等。图中 13.2-15i 和图 13.2-15j 与图 13.2-15g 的组织相似。由此可见，在变形量差不多的情况下，复合板结合区的组织变化与其热轧的加热温度和保温时间密切相关：在较低温度下延长保温时间可以达到高温短时的效果。上述高温加热后结合界面上出现的多种组织实际上是含有多种金属间化合的中间层。

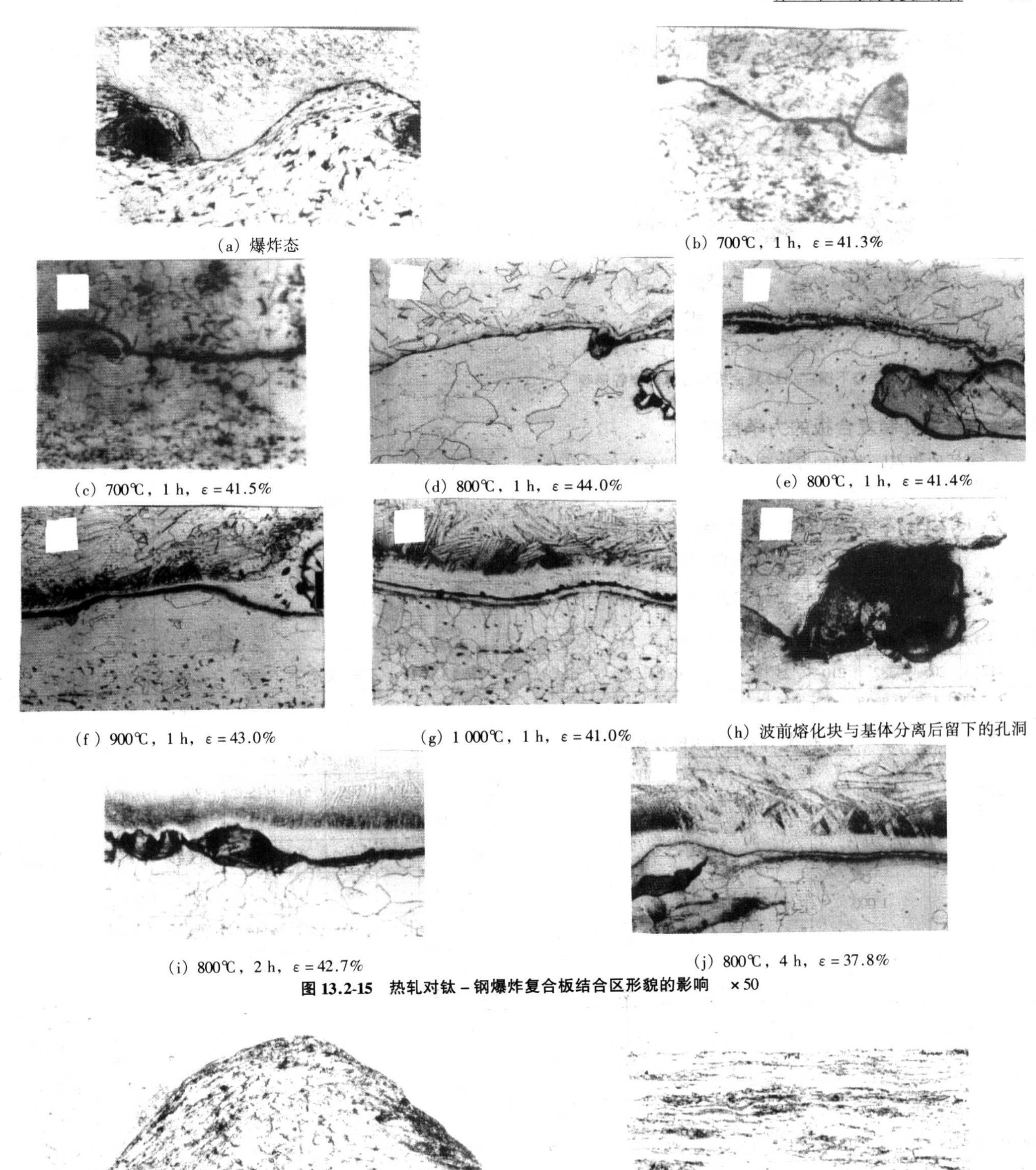
波形漩涡区中的熔化块，在轧制过程中，因其硬而脆的性质而被破碎了。在取样和磨制金相样品的时候，它们就与基体分离和脱落而成了空洞（图中 13.2-15h）。

图 13.2-16 为不锈钢 - 钢复合板爆炸态、热轧和冷轧后的结合区形貌。由图可见，由于加工率很大，原来的波状界面变平直了。热轧后，由于加热和慢冷，钢中的铁素体和珠光体清晰可见。但冷轧后钢中就只有纤维状的变形组织了。不锈钢因其不好浸蚀，组织未显示出来，但可以估计定与钢侧相应状态下的组织相似。在此复合板的界面上，未见含有异种组织的中间层存在。

图 13.2-17 为不同状态下的 Au - AgAuNi - CuNi 复合板的结合区形态。由图可见，该爆炸复合板在轧制和拉拔后，原始的两个波形界面（图 13.2-17a）不复存在而呈现出两个平直的界面（图 13.2-17b）。在浸蚀和高倍放大后，轧制加工的纤维状变形组织将清晰可见。

图 13.2-18 为铜 - 2A12 复合板在不同状态下的结合区形貌。由图 13.2-18a 可见到下面界面上的波形。冷轧后（图 13.2-18b）这种波形消失和界面变得平直。它们中间的白色带状组织为 2A12 板材的纯铝包覆层。由于加工率较大，两基体内均呈现出不同程度的纤维状变形组织。

至今，国内外文献中报道了许多爆炸复合材料的热、冷压力加工课题的资料。它们加工后结合区的组织变化与上述论述相似。总的说来，那些变化有一定的规律：凡是相图上含有金属间化合物的金属组合，如钛 - 钢和镍 - 钛等，热加工后，它们的结合区必然出现那些化合物的中间层。而相图上仅有固溶体的金属组合，如镍 - 钢（Fe）和镍 - 不锈钢（Fe）等，热加工后，它们的结合区就不会出现那种中间层。中间层的有无和厚薄将影响压力加工后的复合材料的力学性能。



(a) 爆炸态

(b) 700℃，1 h，ε = 41.3%

(c) 700℃，1 h，ε = 41.5%

(d) 800℃，1 h，ε = 44.0%

(e) 800℃，1 h，ε = 41.4%

(f) 900℃，1 h，ε = 43.0%

(g) 1 000℃，1 h，ε = 41.0%

(h) 波前熔化块与基体分离后留下的孔洞

(i) 800℃，2 h，ε = 42.7%

(j) 800℃，4 h，ε = 37.8%

图 13.2-15　热轧对钛 - 钢爆炸复合板结合区形貌的影响　× 50

(a) 爆炸态　× 50

(b) 热轧态　× 100

图 13.2-16　不同状态下不锈钢 - 钢复合板结合区的组织形貌

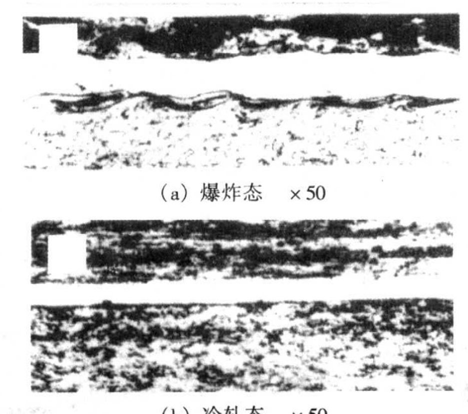
(c) 冷轧态　× 100

续图 13.2-16　不同状态下不锈钢 - 钢复合板结合区的组织形貌

(a) 爆炸态 × 50

(b) 爆炸+轧制+拉拔态 × 30

图 13.2-17　不同状态下 Au - AgAuNi - CuNi 复合材料结合区的组织形貌



（a）爆炸态　×50

（b）冷轧态　×50

图 13.2-18　不同状态下铜－2A12复合板结合区的组织形貌

2.4　爆炸＋轧制复合板的力学性能

不同品种和不同类型的爆炸和爆炸＋轧制复合板的力学性能数据见表13.2-15～表13.2-20。

表 13.2-15　不同状态的钛－钢复合板的力学性能

状态	σ_τ /MPa	σ_f /MPa	拉伸性能			弯曲角/(°)		a_K /J·cm^{-2}	试样厚度 /mm
			σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	内弯	外弯		
爆炸	345	386	421	310	18	180	180	118	20
热轧	174	205	382	210	25	>150	>100	180	10

注：热轧工艺为800℃、1 h加热，ε＝53%。

表 13.2-16　爆炸＋轧制钛－钢复合板的分离强度

爆炸态 σ_f/MPa	轧制开始温度/℃	热轧后 σ_f/MPa	
		在下述加工率下/%	
		50	75～82
392	1 000	127	—
294		78	29.4
196		29	19.6
392	950	147	—
294		98	49.0
196		39	29.4
392	900	176	—
294		118	78.4
196		78	49.0
392	850	245	—
294		176	137
196		118	98
392	800	274	—
294		245	196
196		147	147
392	700	274	—
294		245	225
196		176	176

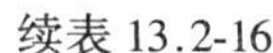


表 13.2-17　不同状态下不锈钢－钢复合板的力学性能

状态	σ_τ /MPa	σ_f /MPa	拉伸性能			弯曲角/(°)		a_K /J·cm^{-2}	试样厚度 /mm
			σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	内弯	外弯		
爆炸	353	437	539	514	15.2	180	180	82	20
热轧	303	330	457	353	34.4	180	180	157	10
冷轧	—	—	1 090	①	5.25	35	39	—	1.0
固溶②	—	—	608	413	35.5	180	180	—	1.0

① 冷轧下的 σ_s 和 σ_b 非常接近和难于区分。
② 固溶工艺为1 020℃加热40 min后油淬。

表 13.2-18　几种不锈钢－钢－不锈钢三层复合中板的力学性能

复合板	厚度/mm	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ_5/%	σ_τ/MPa	A_K/J	冷弯180°，$d=2t$	晶间腐蚀
1Cr18Ni9Ti－20g	18(2.1＋13.8＋2.1)	310	485	36	340～360	51　40　50	完好	无裂纹
1Cr18Ni9Ti－20g	20(2.3＋16.5＋1.2)	320	490	31	328～342	79　107　110	完好	无裂纹
0Cr18Ni5Mo3Si－20g	14(1.6＋10.8＋1.6)	385	514	25～27	353～355	75　75　74	完好	无裂纹
GB/T 8165—1997、GB713—1997		≥235	400～540	≥25	≥147	≥27	完好	无裂纹

注：均为三层复合板，两侧材料相同；均为爆炸后热轧。

表 13.2-19　两种爆炸＋热轧＋冷轧三层复合薄板的力学性能

复合板	厚度/mm	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ_5/%	冷弯180°，$d=2t$
1Cr18Ni9Ti－08Al－1Cr18Ni9Ti	1.0	360	420	45	完好
	1.0	365	460	40	完好
1Cr18Ni9Ti－Q235－1Cr18Ni9Ti	1.5	330	510	35	完好
	1.5	350	515	35	完好

注：厚度比均为1:8.12:1。

表 13.2-20　不同状态下两种铜－铝复合板的拉伸性能

复合板	原始厚度/mm	爆炸		热轧		冷轧					
				2.5 mm		1.0 mm		0.5 mm		0.25 mm	
		σ_b/MPa	δ/%	σ_b/MPa	δ/%	σ_b/MPa	δ/%	σ_b/MPa	δ/%	σ_b/MPa	δ/%
铜－铝	0.9+3.5	—	—	155	12.5	208	6.7	178	6.7	147	1.5
	1.2+2.5	—	—	206	8.0	206	7.9	230	4.6	239	1.5
铜－2A02O	2.5+5.0	284	7.2	320	7.9	368	4.6	395	5.1	432	2.5
	1.7+5.0	279	6.8	311	7.8	368	5.1	402	2.4	426	2.6
	1.25+5.0	263	6.6	327	6.0	368	3.6	386	5.0	437	1.3

上述力学性能数据显示，爆炸＋轧制复合板以抗剪强度和分离强度为标志的结合强度是高的，抗拉强度通常高于基材的数据，弯曲性能也通常与基材相当。只是由于金属组合类型的不同，热轧态界面的结合强度有些不同：相图上有金属间化合物的金属组合，其结合强度相对低些；相图上为固溶体的金属组合，其结合强度相对高些。此为相图在爆炸复合材料热加工的力学性能分析中的应用。

能够预言，所有爆炸复合材料在后续的压力加工过程中，都会发生如上所述的组织和性能的变化。这些变化都在金属物理学的范围之内。这些变化的规律的探讨，也是爆炸焊接和爆炸复合材料的金属物理学原理的阐述。

2.5　爆炸＋轧制复合板的厚度参数

复合板材在爆炸焊接以后，特别是压力加工（例如轧制）以后，覆板和基板的厚度及其厚度比与原先设计的是否发生了变化？怎么变化？这些问题是爆炸焊接工作者和爆炸复合材料使用者都关心的。它们的研究对探讨爆炸复合材料的轧制机理也有重要的意义。下面以大量实验数据来分析和讨论这个课题（见表 13.2-21～表 13.2-24）。

表 13.2-21　钛－钢爆炸＋轧制复合板的厚度参数

试板号	测量	钛层/mm				钢层/mm				钛层＋钢层/mm			
		1	2	3	平均	1	2	3	平均	1	2	3	平均
1	1	2.223	2.215	2.223	2.224	6.900	6.903	6.922	6.908	9.123	9.118	9.155	9.132
	2	2.220	2.237	2.232	2.230	6.896	6.890	6.880	6.889	9.116	9.127	9.112	9.118
	3	2.231	2.237	2.225	2.231	6.924	6.909	6.921	6.918	9.155	9.243	9.146	9.148
	平均	2.228				6.905				9.133			
2	1	2.115	2.123	2.128	2.122	7.010	7.017	7.028	7.018	9.125	9.140	9.156	9.140
	2	2.120	2.113	2.130	2.122	7.012	7.030	7.018	7.020	9.150	9.131	9.142	9.142
	3	2.141	2.134	2.145	2.146	7.016	7.025	7.020	7.020	9.156	9.159	9.165	9.160
	平均	2.128				7.019				9.147			
3	1	2.209	2.213	2.200	2.207	6.905	6.913	6.923	6.914	9.114	9.126	9.123	9.118
	2	2.215	2.208	2.200	2.215	6.911	6.920	6.926	6.919	9.126	9.128	9.146	9.134
	3	2.221	2.227	2.219	2.222	6.903	6.912	6.915	6.910	9.124	9.139	9.134	9.132
	平均	2.215				6.914				9.129			

注：上述数据用金相样品在工具显微镜下获得，以下均同。

表 13.2-22　铜－钛爆炸＋轧制复合板的厚度参数

状态	名义厚度/mm	测量	铜层/mm			钛层/mm			铜层＋钛层/mm			钛层：铜层		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
爆炸	3.45	1	1.338	1.378	1.295	1.676	1.559	1.821	3.084	2.927	3.116	1.305	1.131	1.406
		2	1.413	1.422	1.288	1.696	1.518	1.892	3.103	2.940	3.180	1.196	1.068	1.469
		3	1.458	1.522	1.398	1.697	1.522	1.750	3.055	3.077	3.148	1.095	1.022	1.252
		平均	1.403	1.441	1.327	1.690	1.533	1.820	3.081	2.947	3.147	1.119	1.074	1.376
		总平均	1.390			1.681			3.071			1.209		
		理论值	1.290			1.785			3.070			1.379		
热轧	2.5	1	1.067	1.116	1.031	1.365	1.312	1.360	2.432	2.428	2.391	1.279	1.176	1.319
		2	1.130	1.135	1.021	1.358	1.377	1.380	2.448	2.512	2.401	1.202	1.213	1.352
		3	1.140	1.131	1.053	1.368	1.293	1.377	2.508	2.424	2.430	1.200	1.143	1.308
		平均	1.112	1.127	1.035	1.364	1.327	1.372	2.478	2.455	2.407	1.227	1.177	1.326
		总平均	1.091			1.354			2.445			1.241		
		理论值	1.028			1.418			2.446			1.379		

续表 13.2-22

状态	名义厚度/mm	测量	铜层/mm			钛层/mm			铜层+钛层/mm			钛层：铜层		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
冷轧	1.0	1	0.439	0.441	0.429	0.525	0.522	0.517	0.964	0.963	0.946	1.196	1.184	1.205
		2	0.391	0.368	0.421	0.545	0.548	0.561	0.936	0.916	0.982	1.394	1.489	1.333
		3	0.403	0.418	0.413	0.580	0.573	0.563	0.983	0.991	0.976	1.439	1.371	1.363
		平均	0.411	0.409	0.421	0.550	0.548	0.547	0.961	0.957	0.968	1.343	1.348	1.300
		总平均	0.414			0.548			0.962			1.327		
		理论值	0.404			0.558			0.962			1.379		
冷轧	0.5	1	0.163	0.188	0.139	0.277	0.275	0.280	0.440	0.463	0.419	1.699	1.462	2.014
		2	0.161	0.168	0.154	0.279	0.263	0.273	0.440	0.431	0.427	1.733	1.565	1.772
		3	0.159	0.195	0.177	0.254	0.268	0.269	0.413	0.463	0.446	1.597	1.374	1.520
		平均	0.161	0.183	0.157	0.270	0.269	0.274	0.431	0.452	0.431	1.676	1.467	1.769
		总平均	0.167			0.271			0.438			1.623		
		理论值	0.184			0.254			0.438			1.379		
冷轧	0.25	1	0.052	0.089	0.080	0.141	0.141	0.147	0.193	0.230	0.227	2.712	1.584	1.838
		2	0.081	0.066	0.056	0.132	0.142	0.150	0.213	0.208	0.206	1.630	2.152	2.679
		3	0.072	0.061	0.061	0.136	0.142	0.152	0.208	0.203	0.213	1.889	2.328	2.492
		平均	0.068	0.072	0.066	0.136	0.142	0.150	0.205	0.214	0.215	2.077	2.021	2.336
		总平均	0.069			0.143			0.212			2.072		
		理论值	0.089			0.122			0.211			1.379		
原始值			1.45			2.0			3.45			1.379		

表 13.2-23 黄铜-铜爆炸+轧制复合板的厚度参数

状态	名义厚度/mm	测量	黄铜层/mm			铜层/mm			黄铜层+铜层/mm			铜层：黄铜层		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
热轧	2.5	1	1.093	0.823	0.802	1.530	1.432	1.436	2.623	2.225	2.238	1.400	1.740	1.791
		2	1.275	0.896	0.846	1.520	1.496	1.520	2.759	2.392	2.366	1.192	1.670	1.797
		3	1.297	0.807	0.855	1.486	1.477	1.488	2.783	2.284	2.343	1.146	1.830	1.740
		平均	1.222	0.842	0.834	1.512	1.468	1.481	2.734	2.310	2.315	1.237	1.743	1.776
		总平均	0.966			1.487			2.453			1.539		
		理论值	1.113			1.344			2.457			1.208		
冷轧	1.0	1	0.455	0.438	0.368	0.560	0.534	0.521	1.015	0.972	0.889	1.231	1.219	1.416
		2	0.443	0.416	0.399	0.538	0.548	0.567	0.981	0.964	0.966	1.214	1.317	1.421
		3	0.446	0.406	0.447	0.500	0.488	0.467	0.966	0.894	0.914	1.073	1.202	1.045
		平均	0.448	0.420	0.405	0.533	0.523	0.518	0.987	0.943	0.923	1.173	1.246	1.294
		总平均	0.424			0.525			0.949			1.224		
		理论值	0.431			0.520			0.951			1.208		
冷轧	0.5	1	0.143	0.173	0.187	0.231	0.241	0.253	0.374	0.414	0.440	1.615	1.393	1.353
		2	0.146	0.175	0.168	0.240	0.232	0.236	0.386	0.407	0.404	1.644	1.326	1.405
		3	0.207	0.194	0.202	0.237	0.289	0.209	0.444	0.483	0.411	1.145	1.490	1.035
		平均	0.165	0.181	0.186	0.236	0.254	0.233	0.401	0.435	0.418	1.468	1.403	1.264
		总平均	0.177			0.241			0.418			1.362		
		理论值	0.189			0.229			0.418			1.208		

续表 13.2-23

状态	名义厚度/mm	测量	黄铜层/mm			铜层/mm			黄铜层 + 铜层/mm			铜层：黄铜层		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
冷轧	0.25	1	0.123	0.114	0.106	0.138	0.124	0.124	0.261	0.238	0.230	1.122	1.088	1.170
		2	0.116	0.097	0.106	0.132	0.120	0.131	0.248	0.217	0.237	1.138	1.237	1.236
		3	0.108	0.105	0.104	0.126	0.122	0.118	0.234	0.227	0.222	1.167	1.162	1.135
		平均	0.116	0.105	0.105	0.132	0.122	0.124	0.248	0.227	0.230	1.142	1.162	1.180
		总平均	0.109			0.126			0.235			1.156		
		理论值	0.106			0.129			0.235			1.208		
原始值			2.65			3.20			5.85			1.208		

表 13.2-24 不同状态的不锈钢 - 钢复合板的厚度参数

状态	原始态	爆炸态	热轧态	冷 轧 态					
Q235 钢/mm	45	44.95	7.11	2.37	1.34	1.11	0.78	0.42	0.24
不锈钢/mm	15	14.85	2.31	0.80	0.44	0.37	0.26	0.14	0.08
总厚度/mm	60	59.80	9.42	3.17	1.78	1.48	1.04	0.56	0.32
厚度比	3.00	3.03	3.08	2.96	3.05	3.00	3.00	3.00	3.00

由表 13.2-21～表 13.2-24 提供的大量实验数据可知，爆炸焊接特别是轧制以后，覆板和基板的厚度及厚度比，在不同的地方是互不相同的。但是，统计规律表明，其绝对厚度和相对厚度比在这些状态下基本上保持不变，或者在一个小的范围内变化（这些变化与结合区波形、轧辊表面的凹凸度和微观不平度有关）。由此能够得出结论：在轧制过程中，覆板和基板是同时参与塑性变形的。即在轧制加工过程中，它们以相对相同的变形速度和变形量同时进行着塑性变形。这一点很重要，它告诉人们，只要这些金属材料的物理和力学性能不是相差太大，并且它们是牢牢地结合在一起的，轧制时它们就会一同变形，变形量和变形速度还相对一致。通常不会发生高塑性金属变形快和低塑性金属变形慢的情况。实际上，在轧制过程中只要工艺参数适当，表中的几种复合板通常不会出现大的卷曲，这个事实即是上述结论的最好证明。

2.6 爆炸复合板轧制机理探讨

如上所述，爆炸复合板在轧制过程中，覆板和基板以基本相同的相对变形速度和变形量同时参与塑性变形。这个过程能够这样地来描述和解释：在正常情况和不考虑结合区一薄层金属的影响下，轧制过程实际上是塑性较高的金属牵引着塑性较低的金属使之快些变形，塑性较低的金属拉扯着塑性较高的金属使之慢些变形的过程。也就是说，容易变形的牵引着不容易变形的，而不容易变形的又拉扯着容易变形的。两者相互制约和相互依存。正是这种牵引力和拉扯力的综合作用及其平衡，才使得不同特性和不同厚度的覆板与基板在轧制过程中彼此不紧不慢、不先不后和不多不少地同时变形着。如果考虑结合区金属的强度和特性的影响过程会复杂一些。然而，这不外乎用三层金属的相互牵引和相互拉扯的作用来解释。爆炸焊接的三金属、四金属和多金属的轧制过程的解释及阐述亦同。

上述描述和解释可以概括及理解为爆炸复合板轧制的“牵扯”机理。更详细的分析和更精辟的论述，以及它的影响因素和变化规律的探求，均有待进一步的研究工作。

2.7 爆炸复合材料其他形式的压力加工

爆炸复合材料通常具有很高的结合强度。一般来说，它们经受得住后续多种和多次的压力加工。除轧制外，还有冲压、旋压、锻压、挤压、拉拔和爆炸成形等。下面提供国内一些单位使用爆炸焊接和多种压力加工相联合的工艺生产的许多产品的实例。由此可以看出这种联合工艺的多样性、适应性和应用前景。

1）爆炸复合管的轧制　如锆 2.5 铌 - 不锈钢复合管的轧制，其过程就同单金属管的轧制一样。

2）爆炸焊接 + 轧制 + 冲压　用此工艺流程获得了用于家用电器的银 - 铜铆钉和触点，以及用于电视机的银 - 铜合金的高频头触点。

3）爆炸焊接 + 轧制 + 拉拔　用此工艺流程获得了 AgCu - CuNi 和 Au - AgAu（Cu）Ni - CuNi 等两层及三层贵金属异型复合触点材料。

4）爆炸焊接 + 轧制 + 旋压　用此工艺流程制造了双金属的药型罩。

5）爆炸焊接 + 轧制 + 拉拔　用此工艺流程获得了铜 - 铌钛合金复合超导线材。

6）爆炸焊接 + 热轧 + 冷轧　用此工艺流程获得了两层和三层的铝合金复合钎料。

7）爆炸焊接 + 轧制 + 成形加工　用此工艺流程获得了铝 - 钢复合轴瓦、铜 - 钢复合套管和衬管，以及青铜 - 08Al 双金属轴套，还有厨用复合刀具。

8）爆炸焊接 + 热冲压　用此工艺流程获得了钛 - 钢复合封头件。

9）爆炸焊接 + 型辊轧制　用此工艺流程获得了圆形、椭圆形和其他异形的钛 - 铜双金属电极管棒。

10）爆炸焊接 + 热轧制　用此工艺流程获得了复合装甲钢板、钛 - 钢和不锈钢 - 钢复合中板以及不锈钢 - 铝复合薄板。

11）爆炸焊接 + 穿孔 + 拉拔 + 轧制　用此工艺流程将 1Cr18Ni9Ti - 15# 钢的复合管棒制成了双金属管。

12）爆炸焊接 + 成形加工　用此工艺流程将铜 - 钢复合管制成了双金属热管。

13）爆炸焊接 + 爆炸成形　用此工艺流程获得了铜 - 钢双金属封头。

14）爆炸焊接 + 轧制 + 焊接　用此工艺流程获得了不锈钢 - 钢复合圆管、方管和异形管。

15）爆炸焊接 + 轧制 + 成形加工　用此工艺流程获得了

不锈钢-钢复合门、窗框的型材。

据1969年的资料报道，美国当时用爆炸焊接+轧制的工艺制造了多层银铜镍合金的硬币材料，以取代纯银硬币材料。一次的产量就超过15 000 t，其中一半是用此联合工艺生产的。前已述及，1990年美国复合材料的发货量为117万吨，1991年保持了此水平。

2.8 爆炸复合材料压力加工技术展望

众所周知，金属复合材料具有一系列的优点和特点，是材料科学及其工程应用的一个新的发展方向。到目前为止，生产这类材料的方法是很多的，以复合板为例，有堆焊法、熔铸法、叠轧法和爆炸焊接法等。比较起来，从性能和大批量生产上考虑，前两者大为逊色。就后两者而言，它们又各有优缺点：叠轧法需要大型轧机、工艺复杂和品种不多，但产品尺寸大和能大批量生产。爆炸焊接法不需要轧制设备，工艺简单和品种多，但产品尺寸受限制，且大批量生产有困难。所以，这两种工艺如果都单打一和各自为政，在金属复合材料这个科技领域都形成不了大气候。并且，叠轧复合板已不适应市场的需求了。

然而，如果将爆炸焊接技术与传统的压力加工工艺（如轧制）联合起来，以生产复合材料，可以预言，定能干出一番大事业来。这就是用爆炸焊接法生产复合材料的板坯，然后将此板坯交给轧机进行轧制，最后获得各种品种、规格和尺寸的复合板材、复合带材和复合箔材。

实际生产中，为了用叠轧法生产钛-钢复合板，不仅要在钛和钢之间放置超低碳钢线网和不锈钢线网（以阻止Fe和Ti在界面上的作用，避免在此处生成它们的中间化合物而严重地影响结合强度），而且要用最高负荷达9 000 t的大功率轧机。目前，在我国尚缺此巨型轧机和无此技术能力的情况下，此方法是行不通的。

但是，如果将坯料先用爆炸焊接法焊接在一起，然后再进行轧制加工，则会是另一种结果：不仅可以简单和迅速地生产任意金属组合的复合板，而且用普通的和相应规格的轧机就行了。

普通轧机在我的钢厂和有色金属加工厂均有，生产单一金属的板、带、箔材的技术也不亚于外国。在我国爆炸焊接技术已干几十年了，科技储备很丰富。因此，只要将它们联合起来，定能在我国的金属复合材料这个科技领域开创一个新天地。

实践证明，爆炸焊接技术和传统的及所有的压力加工工艺相联合，能够低成本、高质量和大批量地制造出任意品种、规格和尺寸的双金属及多金属的复合板材、复合带材、复合箔材、复合管材、复合棒材、复合线材、复合锻件和复合型材，以满足生产和科学技术对金属结构材料日益增长的、更多和更好的，以及单金属材料无法满足的要求。而且比爆炸态的复合材料有更好、更多和更广泛的应用。另外，和单金属材料一样，这类复合材料还能和其他金属加工工艺（如机械加工、热处理和焊接等）相联合，来生产大量的新材料、新设备和新产品。

3 爆炸复合材料的机械加工

爆炸复合材料的机械加工是其后续的一个重要的加工工序，如同压力加工、热处理和焊接一样，也是这类材料为获得实际应用的又一个不可缺少的加工工序。

经过数十年的实践之后，爆炸复合材料的机械加工有许多课题值得总结和探讨。本节就讨论这方面的问题。

3.1 爆炸复合材料机械加工的特点

与单金属材料相似，爆炸复合材料的机械加工包括切割加工、切削加工、校平和校直加工，以及成形加工等。

不同金属组合的爆炸复合材料的机械加工首先要考虑如下因素，由这些因素能够了解这类材料机械加工的一些特点。

1）就双层复合板而言，覆层金属与基层金属各自的力学性能不同，如σ_b、σ_s、δ、ψ、HB和a_K等。

2）覆层金属与基层金属各自的物理性能不同，如熔点、导热性、导电性、线胀系数等。

3）复合材料的结合区——焊接过渡区——与覆层和基层的组织形态及性能不同。如结合区金属具有塑性变形、熔化和扩散，以及波形的明显特征。依基体组元的不同，结合区熔体中或是固溶体，或是金属间化合物，或是它们的混合物。

4）爆炸焊接以后，基体金属内部都发生了一定程度的强化和硬化，整个复合材料的内部分布着不同方向和不同大小的残余应力。

所以，在每一项和每一次机械加工中，都得考虑上述因素对机械加工结果的影响，从而为获得优质的机械加工产品打下基础。

3.2 爆炸复合材料的切割加工

爆炸复合材料的切割加工即是将大块的复合材料用特定的方法和工艺分割成小块，或者切除多余的、不整齐的和缺陷较多的边部，为后续加工和制作产品创造条件。

（1）气体火焰切割

这种气割法在爆炸复合材料的切割中已被广泛采用。对于基板与覆板的厚度比（基覆比）大于1.5的复合钢板，将基板朝上就可以进行顺利的切割。但是要得到良好的切口，其工艺范围要比普通碳钢切割的狭窄一些。一般需要根据基体金属的材质和通过试验确定其最佳的工艺条件。

1）切割燃料　采用乙炔、天然气或丙烷气均可。乙炔火焰的温度较高和效果较好，故常用。

2）切割设备　用自动切割机或手动切割机均可。当使用前者时，切断口的质量更好。

3）切割方式　分直接切割和混合切割两种。前者将复合材料的基板朝上和直接实施切割，如钛及钛合金-钢复合板和不锈钢-钢复合板均如此切割。而铜及铜合金-钢复合板和镍及镍合金-钢复合板则须沿着复合材料的切断线，先用机械法除去覆层，并露出基层，然后进行气割。混合切割时，机械切口的宽度要根据基层钢的厚度不同而有所不同。例如，切割（7+55）mm厚的铁白铜-合金钢复合板时，机械切口为5~7 mm。气割后获得了良好的切断面。

4）气割时应注意的事项

① 火口直径　切割复合材料时，通常比切割同一厚度的普碳钢或合金钢的火口直径要大20%~30%。

② 切割时的氧气压力为同一厚度的普碳钢和合金钢切割时的50%~70%，特别是切割较薄的复合板时要更低一些。

③ 切割速度与同一厚度的普碳钢和合金钢相比要稍慢一些。

④ 切割火口不要与板面垂直，而应依据切割位置和气体燃料的不同，通过试验确定切割火口与板面的倾角，在一般情况下，选择与切割进行的方向成5°~20°角为宜。

⑤ 切割规范可参考表13.2-25~表13.2-27。

（2）机械切割

机械切割包括如下几种。

1）冲剪切割　总厚度在12 mm以下的不锈钢-钢、铜及铜合金-钢、钛及钛合金-钢等复合板可以采用冲床和剪床进行剪切。为防止覆层因剪切翘曲而发生剥离现象，覆板应朝上。

表 13.2-25　不锈钢 - 钢爆炸复合板的气割条件

总厚度 /mm	覆层厚度 /mm	切割速度 /mm·min⁻¹	氧气压力 /MPa	火口直径 /mm	火口距离 /mm	火口角度 /(°)
4	0.7	580	0.05	1.0	6.8	0
6	1.5	510	0.07	1.0	6.8	0
9	2.0	460	0.08	1.0	6.8	0
16	3.0	380	0.10	1.5	7～10	10
20	4.0	320	0.15	1.5	7～10	10
22	3.0	310	0.15	1.5	7～10	10
30	3.0	300	0.20	1.5	7～10	10
50	3.0	260	0.25	2.0	7～10	15
83	3.0	230	0.28	2.0	7～10	20

表 13.2-26　铝青铜 - 钢复合板的气割条件

总厚度 /mm	覆层厚度 /mm	切割速度 /mm·min⁻¹	氧气压力 /MPa	火口直径 /mm	火口距离 /mm	火口角度 /(°)
10	2.0	450	0.10	2.0	6～8	0
14	2.0	400	0.10	2.0	6～8	0
20	2.0	380	0.15	2.0	7～8	5
27	2.0	350	0.15	2.0	7～8	5
33	2.0	330	0.10	2.0	7～8	10
33	8.0	330	0.20	2.5	7～8	10
78	8.0	250	0.30	2.5　3.5	7～8	15

表 13.2-27　钛及钛合金 - 钢复合板的气割条件

总厚度 /mm	覆层厚度 /mm	切割速度 /mm·min⁻¹	氧气压力 /MPa	火口直径 /mm	火口距离 /mm	火口角度 /(°)
6	1.5	650	0.08	1.0	6	0
8	2.0	450	0.10	1.0	6	0
12	3.0	410	0.12	1.2	8	0
33	3.0	290	0.20	1.5	8	10

2）机床切割　爆炸复合材料可以采用刨床、锯床、铣床和车床等机床进行切割，以分割成若干小块或切边。切割时一般从覆层开始。切割速度与碳钢和合金钢相比要适当降低些。对覆层为不锈钢的复合材料切削时，其切割速度为切割碳钢时的 70%～90%，如此才能得到良好的切割面。对于铝及铝合金 - 钢复合板，通常都采用机床切割。

3）带锯切割　爆炸复合材料可以用带锯切割，其切割速度也较切割碳钢和合金钢为低。

(3) 等离子切割

对于基覆比小于 1.5 的爆炸复合材料，多采用等离子切割。

3.3　爆炸复合材料的切削加工

爆炸复合材料像单金属材料一样，可以很好地经受车削、刨削、磨削、铣削、钻孔和深铰等机械切削加工而制成各种零部件。

切削加工时，与单金属相比，当加工到结合界面时，进刀量要小些。

以下以 TA2 - 20MnMo 复合板的深孔加工为例，说明管板深加工的参数。

管板结构尺寸：直径 2 030 mm、总厚度为（5 + 400）mm 的钛 - 钢复合板。

管板深加工的参数列入表 13.2-28。采用这些参数进行这种管板的深孔加工，获得了良好的结果。

表 13.2-28　钛 - 钢复合管板的深孔加工参数

钻头特征角	数　值	备　注
中心齿副切削刃倾入角/(°)	-5～8	
主切削刃前角 γ /(°)	-4～8	倒棱宽 0.3～0.4 mm
主切削刃负前角 β /(°)	-50～-55	
主切削刃后角 α /(°)	10～14	

3.4　爆炸复合材料的校平和校直加工

根据用户对复合板平整度的要求，或者后续加工的需要，爆炸复合板通常存在的不规则的瓢曲变形，应采取多种手段进行校平。校平的方法主要有如下一些。

1）用平板机校平　这种方法适用于面积较大的爆炸复合板的平复。

2）压力机校平　如用油压机和水压机来校平面积较小的爆炸复合板。

3）爆炸焊接 + 爆炸校平　爆炸复合板的局部位置可以再用爆炸法来校平。

4）爆炸焊接 - 爆炸校平　对于面积较大和厚度较大、技术要求较高而又无法用机械平复的复合管板，可借用图 13.2-19 所示的方法一气呵成。如此能获得满足技术要求（主要指平整度）的复合管板。

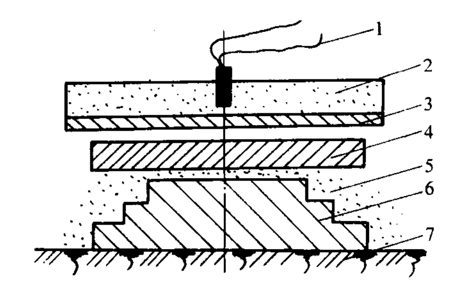


图 13.2-19　爆炸焊接 - 爆炸校平
1—雷管；2—炸药；3—覆板；4—基板；5—砂土；6—异形刚性基础；7—地面

长度较大的复合管和复合管棒在爆炸焊接以后，在长向上也会发生较大的变形。它们在使用前也需要整形——校直。这种校直可以在校直机上进行，也可以在压力机上压。较长时可以一段一段地压直。

3.5　爆炸复合材料的成形加工

金属爆炸复合材料可以经受弯曲成形、冲压成形和爆炸成形等形式的成形加工。这种加工根据温度的不同，又能分为常温下的成形加工和高温下的成形加工。

(1) 常温下的成形加工

1）常温下的弯曲成形加工

① 弯曲特性　以爆炸复合板为例，其塑性弯曲成形过程与单金属板相比有很大的不同。复合钢板塑性弯曲的基本参数，如弯曲力矩、回弹量和中性层位置等，决定于覆层金属和基层金属的力学性能及厚度比。同时也决定于弯曲类型，即覆层是受压还是受拉。塑性变形首先从屈服强度较低

和距中性层较远的纤维处开始并由此发展，随后中性层位置向强度较高的一方迁移。

② 弯曲半径 不锈钢-钢复合板的最小弯曲半径见表13.2-29。

13.2-29 不锈钢-钢复合板的最小弯曲半径

复合板	弯曲方向	最小弯曲半径
1Cr18Ni9Ti-Q235	覆层朝内	1.5t
	覆层朝外	3.0t
0Cr18Ni12Mo2Ti-20g	覆层朝内	3.0t
	覆层朝外	4.0t

注：t 为复合板试样的厚度（mm）。

③ 弯曲成形 常温下的弯曲成形多用于基层为碳钢的复合材料。加工时弯曲半径应尽量选得大些。另外为了防止覆盖表面划伤，加工时使用的辊子或模具必须十分平滑和干净。对于爆炸硬化较大的复合板，弯曲前需要进行热处理。

2）常温下的冲压成形加工 常温下的冲压成形加工多用于基层为碳钢的场合，其加工原则和注意事项和碳钢基本相同。但是，需要采取一些措施，预防爆炸复合板在冲压加工中的分层和开裂，特别是边部应避免出现这类缺陷。

（2）高温下的成形加工

当爆炸复合板的基层为合金钢和厚度较大的碳钢时，通常采用热成形加工。

1）成形前的加热 加热温度、保温时间和重复加热次数是加热过程中的三要素。它们不仅对复合板的结合强度有很大的影响，而且直接地影响产品的成形质量。

① 加热温度对复合板性能的影响 1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板的高温性能如图13.2-20和图13.2-21所示。由图13.2-20可见，该复合板在700℃以内塑性下降不大，当温度

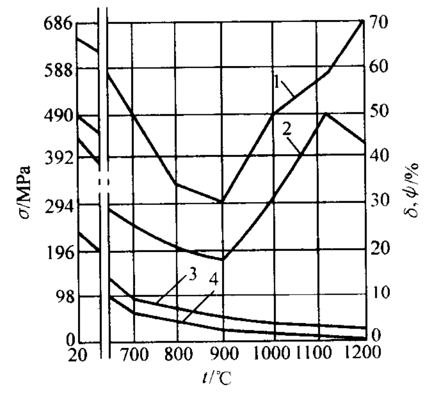


图13.2-20 加热温度对1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板拉伸性能的影响

1—ψ；2—δ；3—σ_b；4—σ_s

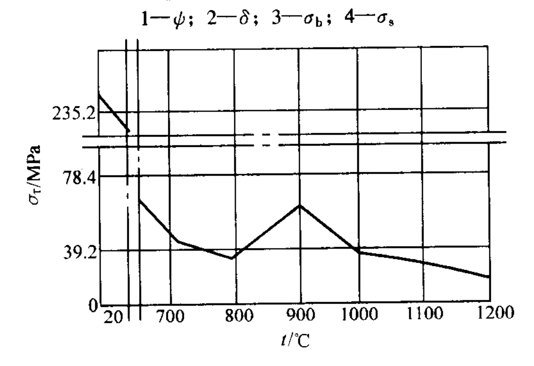


图13.2-21 加热温度对1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板抗剪强度的影响

升到700~900℃时，其塑性显著降低。此时$\delta=19\%$，$\psi=30\%$。当温度超过900℃后塑性增加，在1 100~1 500℃时具有最高塑性。由图13.2-21可见，在700℃以内加热，该复合板的结合强度下降很快。在700~1 100℃范围内结合强度下降缓慢。该复合板的总厚度为35 mm，试样在45~60 min内加热到试验温度，保温15 min。几种爆炸复合材料的热加工温度范围见表13.2-30。

表13.2-30 几种复合板的热加工温度

复合板	最高加热温度/℃	推荐加热温度/℃
不锈钢-钢	1 180	950~850
铜及铜合金-钢	1 000	850~750
钛及钛合金-钢	900	700~600
镍及镍合金-钢	1 000	950~850

② 保温时间对复合板性能的影响 将总厚度为35 mm的1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板加热到1 100℃后，分别保温15、23、30、60、120 min，空冷。随后进行拉伸试验和剪切试验，结果如图13.2-22和图13.2-23所示。由图13.2-22可见，在加热温度不变的情况下，该复合板的抗拉强度随保温时间的延长急剧下降。而其抗剪强度在保温30 min时升高，继续保温后明显下降（图13.2-23）。

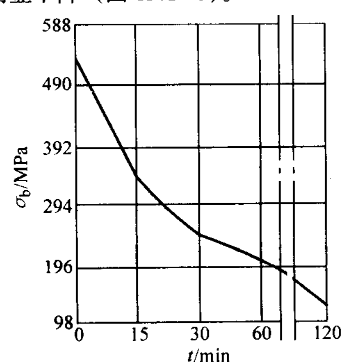


图13.2-22 保温时间对1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板抗拉强度的影响

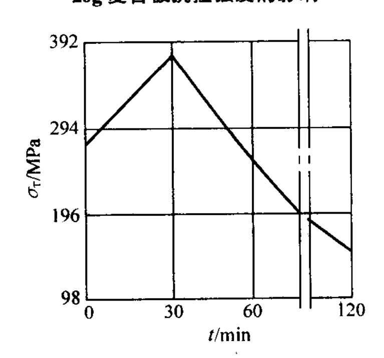


图13.2-23 保温时间对1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板抗剪强度的影响

③ 重复加热次数对复合板性能的影响 将同样的1Cr18Ni12Mo2Ti-20g复合板的试样在1 100℃下保温15 min，然后重复加热：第一组1次，第二组3次，第三组5次。其性能试验的结果如图13.2-24和图13.2-25所示。由图13.2-24可见，随着加热次数的增加，该复合板的抗拉强度急剧下降。而由图13.2-25可见，在1次加热后，其抗剪强度上升，到3次时下降，到5次时保持不变。

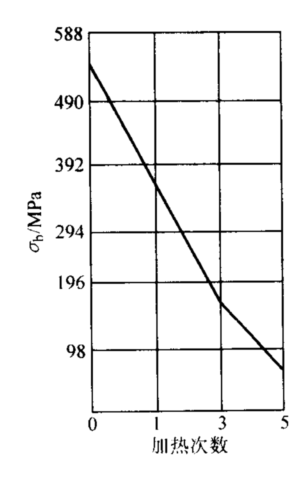


图 13.2-24 加热次数对 1Cr18Ni12Mo2Ti－20 g 复合板抗拉强度的影响

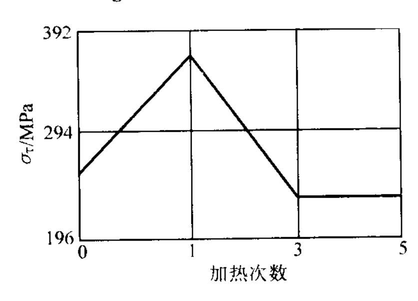


图 13.2-25 加热次数对 1Cr18Ni12Mo2Ti－20 g 复合板抗剪强度的影响

④ 加热过程中的注意事项

a) 加热前应将复合板上的油类及其附着物充分清除。

b) 最好使用低硫成分的燃料。

c) 将板料放在干净的耐火材料上，不要使火焰与覆板表面接触。

d) 加热气氛对不锈钢－钢复合板来说以弱酸性为宜，对于高镍合金－钢复合板而言以还原性气氛为宜。

e) 钛－钢复合板加热时，整个钛覆板表面应加以适当保护（如涂上高温漆等），以防氧化。从表 13.2-31 中可以看出钛层保护的必要性。

表 13.2-31 钛覆层加热的特性试验

加热温度/℃	试 验 结 果
<600	钛与氧形成一层薄而致密的保护层，对钛起保护作用
>600	随着氧化作用的加强，氧化膜加厚变松，失去保护作用
<1 000	钛直接与碳化合形成碳化钛，并大量吸氢，钛层变硬变脆，塑性降低

2) 热弯曲成形 爆炸复合板的热弯曲成形与碳钢和合金钢相似，但应注意其分层和开裂。几种不锈钢－钢复合板的热弯曲最小半径的参数值见表 13.2-32。

3) 热冲压成形 爆炸复合板的热冲压成形与碳钢和合金钢相似，也应注意其过程中的分层和开裂。表 13.2-33 中的数据里显示了热冲压成形后，封头各部分厚度的变化。材料为 0Cr13－Q235 复合板。覆层厚 2.2 mm，总厚度 18 mm。用钻孔法和金相法测量其厚度。

表 13.2-32 几种复合板热弯曲成形的最小半径

复合板	弯曲方向	最小弯曲半径
1Cr18Ni9Ti－Q235	覆层朝内	1.5t
	覆层朝外	3.0t
0Cr18Ni12Mo2Ti－20g	覆层朝内	2.5t
	覆层朝外	3.5t
0Cr13－Q235	覆层朝内	1.5t
	覆层朝外	3.0t

注：t 为复合板试样的厚度（mm）。

表 13.2-33 0Cr13－Q235 复合板热冲压封头各部位的厚度变化

封头部位	热冲压封头各部位的厚度/mm							
	中心点		测点 1		测点 2		测点 3	
	覆层	总厚	覆层	总厚	覆层	总厚	覆层	总厚
直边	2.0	17.8	2.5	19.0	2.5	19.1	2.5	18.5
直边最低位置			2.4	18.2	2.4	18.4	2.4	17.6
过渡边上部			2.6	17.9	2.4	17.8	2.4	17.8
过渡边下部			2.5	17.8	2.4	17.7	2.4	17.9

用钽－铜－钢复合板制造拱形封头时，只能用热压成形法制造。由于钽在 250℃以上对气体的敏感性高，故须采取保护措施。这样就可能在 900～920℃下进行热成形而不损坏钽覆层。如此经保护的冲压件有较高的结合强度和良好的耐蚀性能，并保证基层材料有所要求的力学－工艺性能。检验指出，无论是封头转角处还是直边区，覆层的厚度都没有显著的变化或者不容许的减薄。需要几张复合板拼焊的钽－钢封头，也可采用热成形法加工。

(3) 爆炸成形

单金属板的爆炸成形属于高速冷成形。爆炸复合板也能够用爆炸成形的方法来制作各种形状的零部件，例如半球形封头和椭圆形封头。根据用户对产品性能的要求，成形件还可以进行各种形式的热处理。

用此法制成了多种规格的铜－钢双金属封头。其直径从 365～892 mm，厚度从 22～28 mm。封头椭圆度（外径）≤3 mm，厚度减薄量≤2 mm。

实际上，为了获得双金属的封头等零部件，还可以采用爆炸焊接－爆炸成形的工艺（见图 13.2-7b）。此即焊接和成形两道工序一气呵成及一次成功。此工艺和技术国外早有报道，值得试验和应用。

有文献指出，钛－钢复合板的坯料可在冷态和加热到 700～900℃的温度下轧制或冲压。坯料可以是整块的，也可以是由几块拼接起来的。冷态冲压后，提高了覆层和基层的硬度。热处理（650℃、1～2 h，空冷）可以恢复金属原始的组织和性能。

根据坯料的厚度（δ）的不同，为了冲压封头和其他类似的零部件，冲模合适的圆角半径（R_m）应为$(2\sim3)\delta$，而冲模和冲头之间的间隙$Z=2\delta+(0.05\sim0.1)\delta$。对于大厚度的坯料，应取大一些的间隙值。

当采用该复合板制造圆筒时，为了避免损伤坯料的覆层，转板机的辊子的工作面应仔细清理，其上不应有压痕、擦伤和其他缺陷。

热成形前，坯料应在电炉或燃气炉中加热。为避免加热炉的火焰落到坯料上，最好在马弗炉内加热。加热温度不超过 1 000℃，因为这将引起复合板分层。

早在20世纪60年代初，国外文献就论述了爆炸在焊接、挤压、冲压和锻压中的应用。

也早有文献指出，爆炸焊接提供了如下的可能性：金属和合金的广泛结合，与轧制、锻造和热处理并联，接头具有良好的力学和工艺性能，能焊接面积很大和很小的制品，成形和焊接并联，复合材料具有高的热强度和腐蚀稳定性，成本低。

由上述资料和大量文献可知，爆炸复合材料的后续机械加工、以及压力加工、热处理和焊接是大有作为的。它们的联合是历史的必然。这种联合为爆炸焊接技术的研究和发展，为各种各样的爆炸复合材料及其产品的生产和应用，开辟了一条宽阔的道路和展现了一幅美好的前景。爆炸焊接和爆炸复合材料应当在我国有一个大的发展。

编写：郑远谋（鹤山市新技术应用研究所）

第3章　轧制复合材料

1　概述

轧制复合材料是指利用轧机强大压力作用，或者与热作用相结合，使待复合的两种或两种以上金属（合金）产生塑性变形，最后形成以物理冶金键合方式的两层或多层状金属材料。轧制层状复合材料工艺关键在于三条。

1）清洁而且有一定粗糙度的界面。保证较多的新鲜接触点发生大的应力集中而最先开始塑性变形形成面与面间的真接触。

2）足够大的压力及塑性变形。能够产生大量由位错形成的原子空位，原子可通过这些空位实现扩散。

3）合适的热扩散。原子的扩散通过进一步加热达到牢固键合距离，当这种键合数量足够多时，就形成了层与层间很高的复合强度。

迄今为止，世界上已有20多个国家在生产各类轧制复合材料，品种达到上千种，广泛用于航空、冶金、建筑、电子仪表、电力器材、化工、造币等。其已经得到实际应用及可能发展的金属组合见表13.3-1。轧制复合材料的主要生产厂商包括：美国的EMS公司（前Texas仪表有限公司）、日本住友（Sumitomo）特殊金属公司、田中（Tanaka）贵金属公司、法国殷菲（IMPHY）公司等，近几年来，国内的佛山精密电工合金（FEPAC）有限公司由于成功引进了国外先进设备和工艺，其轧制复合材料的生产技术及开发水平目前也进入了世界前列。

表13.3-1　实际应用的及可能发展的轧制复合材料组合

■ 实际应用 □ 可能发展	铝	镍	铜	铜合金	碳钢	不锈钢	镍铬合金	贵金属	钎料
铝		■	■	□	■	■	■	□	■
镍			■	■	■	■	■	■	■
铜				■	■	■	■	■	■
铜合金					□	□	□	■	■
碳钢						■	□	□	□
不锈钢							□	□	□
镍铬合金								□	□
贵金属									■

2　轧制复合工艺概述

轧制复合方式有热轧复合、冷轧复合、粉末轧制复合、热喷涂轧制复合、爆炸轧制复合等。为了获得良好的结合界面，不同的轧制方式具有不同的轧制工艺，典型的普通轧制复合工艺过程如图13.3-1所示。

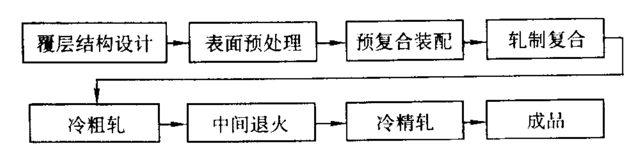


图13.3-1　普通轧制复合工艺流程图

采用轧制复合制备层状复合材料时，首先需要对覆层的材料进行覆层结构设计，包括覆层材料的物理和化学性质、复合方式（双层复合、多层复合、边部复合、内嵌复合、多条镶嵌复合、特殊镶嵌复合等）、几何尺寸（如基材的长、宽和厚度尺寸，尺寸公差，各覆层尺寸比例以及包覆率等）。其次，为实现有效复合，还需要考虑材料的熔点、密度、硬度、强度、塑性、氧化还原性、组元金属的互溶性或形成金属间化合物的能力等，因为以上因素直接决定了复合的质量。

轧制复合工艺控制的参数一般有轧前表面预处理、预复合装配、轧制复合温度、轧制速度、临界焊合变形量、道次压下率、中间退火温度、退火气氛等。

轧前表面预处理的目的是去除不利于轧制复合的金属表面氧化膜。根据表面层裂缝机理，氧化膜是界面结合的障碍，有氧化膜的地方是不能形成焊合的，只有氧化膜破裂、新鲜金属裸露并相互接触时，金属才有可能结合。氧化膜越薄越脆，在金属变形时越易破裂，轧制复合就越容易；氧化膜韧而易变形，则在轧制变形时氧化膜会随同金属一起变形，使新鲜金属难以裸露，金属焊合就困难，甚至不可能。

通常生产实际中采用的表面预处理方法如下。

1）机械法　机械法有用砂布、钢丝刷擦拭，用砂轮机打磨，用磨床磨削，用喷砂法进行喷丸处理等。这些方法适用于大规格尺寸的层状复合材料轧制前表面预处理。

2）化学法　化学法是用酸液或碱液清洗待复合的金属表面，以除去表面上的氧化物和油污。这种方法适用于厚度小、几何尺寸小的层状复合材料轧制前表面预处理。

3）机械化学交互法　这种方法是机械法与化学法相结合的轧制前表面预处理方法，它适用于大规格尺寸的卷料的自动清洗生产线，其特点是生产效率高，生产成本低。

4）过渡层法　这种方法是将待复合材料表面先进行表面清洗预处理，然后在清洗后的待复合材料表面事先进行铺层处理，铺上过渡层金属，以提高复合材料的结合强度和服役性能，减少复合界面金属间化合物的不良影响。

轧制复合的预复合装配包括机械固定装配、铆钉固定装配、焊接固定装配或其他特殊固定装配等，可根据实际情况选择预复合装配方式。值得注意的是，无论采用哪种预复合装配方法，在确定各层厚度比例时，都要根据成品对各覆层厚度比例以及包覆率要求，考察不同待复合材料的塑性变形规律，在大量试验的基础上，确定各层待复合材料的原始厚度，以保证轧制复合后成品各覆层的厚度。

轧制复合加热气氛、温度是实现轧制复合的关键工艺参数之一。根据覆层材料和基材的不同性质，对活性大、易氧化的材料体系选择惰性气氛或还原性气氛保护；轧制复合加热温度参数的选择则根据不同轧机系统条件，在高于再结晶温度以上，通过实验优化出轧制复合加热温度。

轧制速度参数的选择，根据不同轧机系统条件和原始复合坯料厚度，应以保证轧制复合料的终轧温度在再结晶温度以上为宜。

临界焊合变形量是指轧制复合时复合坯料达到冶金结合所需的最小变形量。变形量小则达不到复合效果，临界焊合变形量根据覆层材料和基材体系的不同而异。

热轧毛坯一旦复合成功，在后续轧制加工过程中，还要控制其冷轧道次压下率、中间退火温度、成品状态等工艺参数，以形成良好的复合界面和控制好各层所需厚度尺寸，获得高质量的产品。值得注意的是，轧制复合材料在进行热处

理时应考虑复合界面生成脆性化合物的不良影响。

2.1 轧制复合法的特点

采用轧制复合法生产层状复合金属，已经有130多年的历史。与其他层状复合材料的生产方法如熔合法、挤压复合法、爆炸复合法、镀覆法相比较，轧制复合法的主要特点有：

1）精密制造水平（尺寸精度及表面质量）高且生产过程环保，较镀覆法更符合绿色生产要求；

2）覆层的厚度比例在1%以上且可任意调整、控制，结合强度高，无镀覆法覆层厚度受限、长时间使用易剥离等问题；

3）性能均匀一致性好，即层与层之间厚度比例均匀，无类似爆炸复合法材料结合面呈波浪状的现象；

4）主要以板带产品为主，但通过异型轧辊也可生产出复合线材。

2.2 轧制复合材料生产流程

轧制复合材料的整个生产流程可分为预处理、轧制复合、后续加工三部分，简称“三步法”。

2.2.1 预处理

预处理包括性能调整、表面清洗、表面打磨等步骤。

性能调整的目的就是通过调整各组元的物理性能与力学性能，有利于实现复合材料整体性能的控制和后续的复合配对。一旦材料选定后，预处理后各材料间的硬度配对将直接影响复合过程中外界输入能量的分配及层间错动：硬度相差过大，变形能量会大量消耗在软性材料的变形上，不利于提供足够的界面结合能；而硬度形成一定差异，所产生的层间剪切错动将有利于原始表面覆盖层的破裂，增大新鲜表面的暴露程度及新鲜金属质点相互嵌合、挤入和接触，达到原子间作用距离，减少接触表面的激活时间，最终实现复合。

表面清洗与表面打磨希望获得干净而又有一定粗糙度的待结合面。清洗与打磨工序在生产带材时常结合在一台设备上连续进行，而在板材生产过程中需分别进行。金属表面在大气中一般均会形成氧化层或硫化层（如银合金），另外在污染的潮湿介质中加工、存放，表面还会大量吸附水汽、有机或无机污染物，这些都会直接影响组元间的结合。表面清洗目前主要采取化学清洗法，如金属清洗剂、丙酮、三氯乙烯、酸洗等均可达到去油或去氧化皮目的。表面打磨技术近几年来发展较快，除了常规的钢丝刷外，还出现了尼龙刷、复合材料刷等新型磨料刷。新型磨料刷表面处理速度快，磨损小，有利于形成表面硬化层，还解决了部分原材料因采用钢丝刷影响复合强度（待结合面间残留的铁元素）的问题。另外，国外还尝试用激光表面处理技术，在部分复合材料的生产过程中取得了成功。

2.2.2 轧制复合过程

对不同的复合对象、不同的材料体系需采用不同的轧制复合工艺，材料的复合往往经历不同的复合过程。

例如，汽车热交换器用三层复合铝箔的轧制复合，其界面发生了复杂的物理、化学变化，产生了轧制复合过程的三阶段。

第一阶段是表面接触阶段。轧制复合材料在初始道次塑性变形时，氧化膜破裂，新鲜铝合金被裸露，在整个接触面上，原子相互接近到能够引起物理作用的距离，芯、皮材的原子产生弱键作用，使接触表面激活，形成弱键结合。金属间的接触面积取决于材料的性质和轧制力。该阶段是物质之间开始产生电子相互交换的过程。

第二阶段是接触表面的激活阶段。芯、皮材表面在此阶段产生物理和化学的相互作用，最后形成金属键。此阶段可用能量学说和位错学说来进行表述，即芯、皮材合金在初始道次轧制力作用下形成表面接触面时，所产生的结合力还不足以使表面原子间产生牢固结合；但在随后道次的轧制下，所产生的切应力和正应力会引起金属表面层的塑性变形，一旦接触处金属原子的能量到达某一水平，芯、皮材组织中的缺陷（位错和空穴）就会发生振荡、迁移和被赶出表面，因而有利于在结合界面之间形成金属键。如果轧制过程的摩擦热使温度升高，就会使位错和空穴迁移的密度和速度增加。

值得注意的是，第一阶段与第二阶段实际上往往是掺和在一起进行或同时进行的，很难区分开，因为芯、皮材接触表面在相互接近过程中，当产生协调一致的塑性变形而使个别凸出点被压平时，其激活过程就已经开始了。

第三阶段是扩散阶段。此阶段芯、皮材中的原子通过结合界面向垂直于界面方向扩散，表面缺陷逐渐消失，这种“体”扩散是由化学势引起的。在第三阶段，界面处已产生了再结晶过程，并在这个过程中形成了共同的晶粒。

综上所述，汽车热交换器用三层复合箔轧制复合过程是由表面接触阶段、接触表面的激活阶段和接触表面显微缺陷与原子扩散阶段等三阶段组成。弄清了汽车热交换器用三层铝箔轧制复合的三阶段模式，对于正确制定热轧复合工艺，对诸如轧前表面处理、轧制温度、轧制速度、临界焊合变形量、道次压下率、终轧温度等工艺参数的选择和优化，提供了理论依据，对实际生产具有重要指导意义。

作为轧制复合材料生产过程中的核心技术，轧制复合法主要又分为热轧与冷轧（室温）两种，其复合工艺原理参见图13.3-2。应该说两种方法相比而言，各有特色。主要体现在以下几方面。

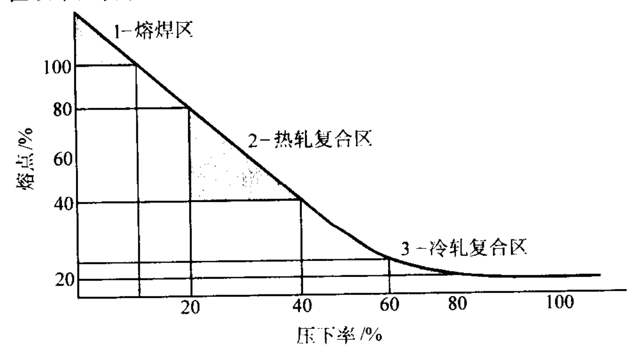


图13.3-2 轧制复合压下率与材料熔点百分数的关系

1）冷轧复合法较热轧复合法表面质量高。由于常规的热轧复合过程中材料较易形成表面氧化，且氧化皮很难在后续工艺中完全去除，容易形成各种表面缺陷（如脱皮、划伤、坑点）。

2）热轧复合法的复合强度一般而言较冷轧法的要高。这里可用能量学说来进行解释。当两待结合面产生塑性变形的同时，外界提供足够的热能，能够使新鲜金属质点在不断接近的同时，出现能量起伏，从而实现几个原子范围内的局部调整，即激活表面原子克服势垒，最终形成结合面间的金属键合。热轧复合法显然激活待结合面形成原子键合的概率更高，因而有更高的复合强度。

3）热轧复合法的能耗远较冷轧法的低。从图13.3-2中同时可以看出，热轧复合法所需的临界复合压下率只需20%～40%，而冷轧复合法需要达到60%以上才能实现复合，另外材料在一定的高温变形情况下，其变形抗力下降程度较大，这些都降低了复合轧机的载荷。

4）冷轧复合法生产的成本较热轧复合优势明显。由于冷轧复合过程中材料变形抗力大，同时较大的塑性变形一般均产生较明显的加工硬化，使之断裂强度提高，比较适合较

宽材料的复合（目前可最宽复合600 mm的带材），反之热轧复合过程中断裂强度急剧下降，使之很难实现连续复合生产（易发生过程中断卷现象），因而大部分的热轧复合法还只能停留在板式生产的阶段。可见冷轧复合法较一般热轧复合法生产效率高，因而大大降低了生产成本。

近年来经生产实践证明，国内引进的可控气氛热复合技术很好地综合了上述冷轧复合法与热轧复合法的各自优势，其轧制复合过程示意图参见图13.3-3。更确切而言，其属于温轧复合工艺，主要特点如下。

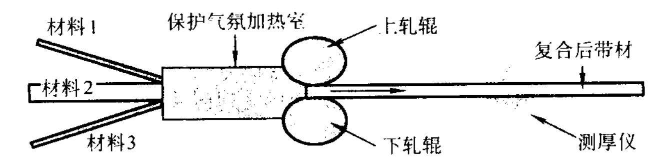


图13.3-3 可控气氛热复合过程示意图

1）在线连续加热。在轧机辊缝入口处前有一保护气氛加热室。该室内通入了还原性气氛可防止带材氧化，各组元金属在室内通过特殊方式连续加热，复合成卷可达成1 t以上，根本性地解决了一般热轧复合法材料均匀一致性差的问题，同时保证了表面质量。

2）各材料单独控温。不同的材料组元有不同的最佳轧制加工温度。定义最佳轧制加工温度范围必须满足以下几个条件：①变形抗力小，降低能耗；②加工塑性好，有利于实现多滑移系滑移，不产生裂纹；③变形过程中无相变，有利于组织稳定；④不容易氧化或容易被还原气氛还原，保证高表面质量。冷轧复合法各组元间一致，这对于发挥材料加工塑性能力、降低变形抗力（节能）不利；而常规热轧复合是将所有组元材料一同放入加热炉加热后，再进入轧机复合，对于组元最佳轧制温度范围不重叠或重叠区域很小的情况很难实现工业化生产。但在可控气氛复合的设备中，由于具备各带材单独控温功能，即各组元带材加热时可保证分别控制在各自最佳轧制温度范围内并同时进入轧制复合变形区，这样便实现了协调复合变形的组合，因此生产出的复合材料具有复合强度高、表面质量好等明显优点。

3）厚度自动控制（AGC）系统运用及层厚比例控制。在轧机出口处装有一台Vollmer测厚仪，在线测量出口厚度与设定厚度偏差值，反馈到液压压下装置快速反应，调整辊缝，从而获得公差精度较高的带卷。它能满足后续加工对料的精度要求。另外，该设备开发出的层厚比例控制技术，可在线监控复合材料中各组元材料所占比例，使之均匀一致。

2.2.3 后加工

后加工包括扩散退火热处理、轧制（粗中精）、拉矫、平整、分条等工序。与国外相比，我国在轧制复合材料的后加工工艺和技术装备的差距较大，这也是造成产品质量差距的重要原因之一。

对于轧制复合材料，扩散退火热处理（又称烧结）必须兼顾两个目的：提高复合强度和软化退火。通过前面的轧制复合过程，特别是对于冷轧法，基本上界面还处于点结合状态。只有通过烧结过程中外界提供的能量，才能使界面原子获得足够的扩散能，使点结合逐渐变为面结合，再由面结合延伸到整个接触面两侧。而要同时保证软化退火，温度一般都选择在原材料的再结晶温度以上。但必须注意复合材料在扩散退火过程中的以下几种特殊情况：①组元间再结晶温度相差很大，此时可选择两种再结晶温度之间的某一范围；②对于扩散反应过程中容易形成中间脆性化合物的，必须通过相图和试验确定合适的温度和时间，以保证必要程度的扩散同时控制脆性相的生成；③退火过程中气氛的选择。由于部分复合材料界面在某些气氛下（如氢气）容易发生化学反应，所生成的界面间局部气压足以破坏复合强度；④扩散过渡层厚度影响物理性能的。时间过长原子过度扩散，即使不生成脆性中间相，但可能会急剧影响材料的整体物理性能。如一些以纯铜为组元的复合材料，通过长时间扩散而在扩散过渡层中固溶在Cu中的Ti、Fe、Ni、Cr、Mn元素会大幅度降低整体材料的电导性能，参见图13.3-4。

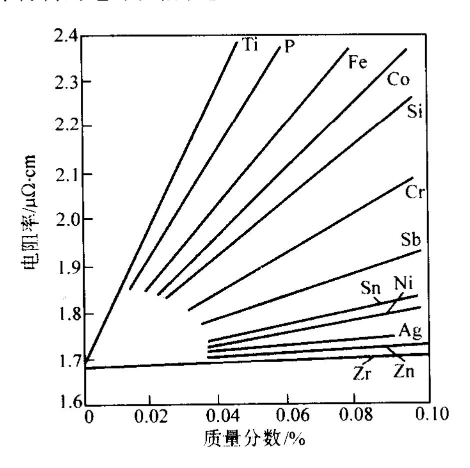


图13.3-4 合金元素含量对铜电阻率的影响

实际上复合后的轧制过程对精度或一致性要求较高的产品起着决定性的作用，一般容易被人们忽略。即使经过过程中的软化退火，由于复合材料的组元一般都存在本质上的力学性能差异，在轧制过程中不均匀性变形比较大，会形成较强烈的加工残余应力，加上前面复合过程中的保留下的热应力，会对最终产品的使用性能产生较大影响。另外轧制过程中部分组元材料本身会形成强烈的织构取向，更加大了材料的各向异性，对最终产品的加工性能也会产生负面作用。因此复合材料后加工轧制过程的理论研究与实践有必要加强，国外已通过多辊轧机、异步轧制技术、在线检测材料织构及残余应力等先进手段在高精尖复合材料的开发与生产方面取得了不少有益的经验。

复合带材在外观板形上，经常有镰刀弯、纵弯、横向弯曲现象，很难在高速自动冲床上冲压（对板形要求严格）。板形现象是因带材受组元层不同的性能差异以及加工过程中的残余应力引起的。目前，大多厂家采用拉矫或平整手段，对于改善复合材料的板形、改变材料内部残余应力分布方面十分有效。而分条工序关键在于刀环间的垂直与水平间隙的配合，尽量减小毛刺（披锋）并获得满意宽度精度尺寸的材料。可见，为获得让顾客满意的最终产品，拉矫、平整、分条往往是必不可少的。

3 轧制复合材料的设计

为了整体复合材料强化出力学性能、热学性能、化学特性、电气和磁学性能以及其他性能方面之一或多种的组合特点，轧制复合材料的设计必须充分在体现出各组元材料的性能优势的基础上，更大程度地发挥出复合效应，实现优化组合。其原理可参见图13.3-5。复合效应的产生关键在于复合界面的存在，主要表现为混合效应和协同效应。实际应用过程中，其力学性能与物理性能常可用到下列公式：

抗拉强度
$$\sigma_b = \sum_{i=1}^{n} t_i \sigma_{bi} \qquad (13.3\text{-}1)$$

电阻率
$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^{n} \frac{t_i}{\rho_i} \qquad (13.3\text{-}2)$$

导热率 平行于板面方向
$$K_{平行} = \sum_{i=1}^{n} t_i K_i \qquad (13.3\text{-}3)$$

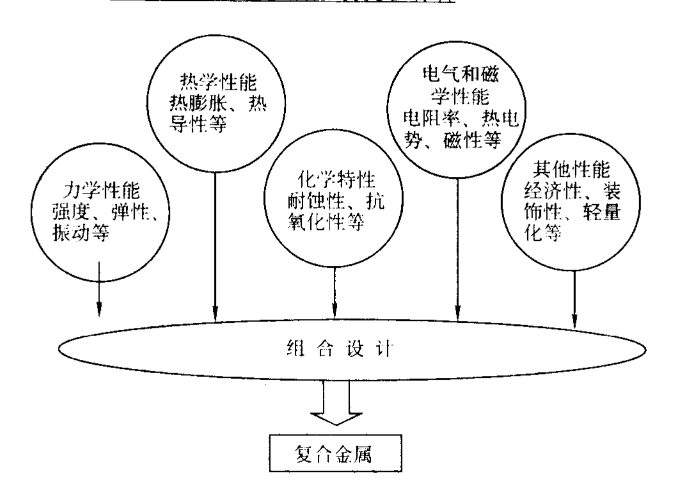


图 13.3-5　轧制复合材料的设计原理图

垂直于板面方向 $$\frac{1}{K_{垂直}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{t_i}{k_i} \qquad (13.3\text{-}4)$$

密度 $$C = \sum_{i=1}^{n} t_i c_i \qquad (13.3\text{-}5)$$

纵向弹性模量 $$E = \sum_{i=1}^{n} t_i E_i \qquad (13.3\text{-}6)$$

线胀系数　垂直于板面方向 $$\frac{1}{\alpha_{垂直}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{t_i}{\alpha_i} \qquad (13.3\text{-}7)$$

平行于板面方向（三层复合材料）

$$\alpha_{平行} = \alpha_1 + \alpha_3 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_3) t_2 E_2}{t_1 E_1 + t_2 E_2 + t_3 E_3} \qquad (13.3\text{-}8)$$

上列各公式中，t_i 为各层 i 与复合材料总厚的比，显然 $\sum_{i=1}^{n} t_i = 1$，即各层的层厚比例总和为 1；σ 为抗拉强度；ρ 为电阻率；K 为导热率；C 为密度；E 为纵向弹性模量；α 为线胀系数。

但在实际轧制复合材料的设计中，还必须考虑两个方面的问题：层状结构与复合界面。为了实现复合材料功能化的同时降低成本，除了面复合结构（即复合界面的宽度与各组元材料宽度均相等）外，目前实用的轧制复合材料的横截面结构还经常出现如图 13.3-6 的各种类型。此时材料性能的结构方向性（平行板方向与垂直板方向存在性能差异）会对材料的整体性能带来影响。此时可采用拆分的方法，即将层状的结构再细分为平行与垂直原板面结合的层状结构，根据上述面复合结构中的公式分别进行计算，然后叠加得到最终综合性能。而复合界面往往就是整体复合材料的性能最薄弱处，因此在材料设计中必须予以充分考虑界面所可能产生的附加效应，如附加热阻与附加电阻等。

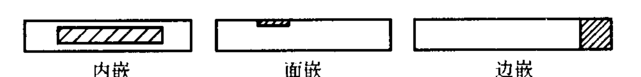


图 13.3-6　其他层状复合结构的材料（除面复合外）

4　特种轧制复合

上述的普通轧制复合方法是一种生产效率高和生产成本低的热轧复合方法，但作为一些精度要求高或具有特殊要求的产品，或由于结构与性能相差很大难以热轧复合的产品，往往需要进行特殊的轧制复合加工，如冷轧复合、粉末轧制复合、热喷涂轧制复合、爆炸复合轧制、铸轧复合等等。

1）冷轧复合　冷轧复合往往适合于轧机能力大、被复合异种材料之间熔点相差大、热轧时易产生界面化合物、易于实现冷轧复合的复合材料。冷轧复合时，其临界焊合变形量往往比热轧复合时大，实际生产时应充分考虑轧机的能力。

2）粉末轧制复合　粉末轧制复合适合于被复合材料中，某一种覆层为粉末材料。如铝－铅/钢背轴瓦复合材料，由于传统冶金铸锭坯难以制备密度偏析大的合金坯料，所以通常采用粉末冶金方法制备铝铅合金，再实现轧制复合；又如电工触点材料银氧化物/铜簧片复合材料，也通常采用粉末冶金方法制备银氧化物材料。粉末轧制复合有两种工艺路线，一是采用粉末冶金制备被覆层材料，再与基材实现轧制复合；二是将粉体材料直接轧制复合制备成层状复合材料。

3）热喷涂轧制复合　热喷涂轧制复合适合于被复合材料中，某一种覆层能够采用热喷涂方法实现的复合材料，实际上是一种热喷涂与轧制复合相结合的方法。利用热喷涂可提高覆层的附着力，利用轧制大变形实现层状材料复合。

4）爆炸复合轧制　金属爆炸焊接实质上是一种以炸药为能源，在待结合的金属界面上形成一薄层具有塑性变形、熔化和扩散以及波形特征的焊接过渡区，从而形成冶金结合的一种金属焊接的方法。爆炸复合轧制是一种爆炸焊接与轧制成形相结合的技术，采用该技术已可生产数十种层状复合材料，如钛－钢、不锈钢－钢、铜－钢、铝－钢、铝－不锈钢、镍－钢、镍－不锈钢、锆－钢、铌－钢、钽－钢、铜－铝、镍－钛、铜－钛、钛－铝等，这些复合材料已广泛应用在化工、冶金、机械制造、电力、航空和航天等部门。

5）铸轧复合　铸轧复合是将要复合的材料通过铸轧技术实现复合。该方法适合于制备纯金属或低合金含量金属（不产生化学成分偏析、不需要均匀化处理的材料）之间的层状复合材料。

5　轧制复合材料的应用

轧制复合材料的分类方法很多：按复合层结构可分为面复合、镶嵌复合两大类；按应用特性则可分为热双金属、（电接触）贵廉复合金属、导电弹性复合金属、封装热控制用复合金属、炊具（装饰）用复合金属、造币复合材料、钎焊用复合金属等等。下面对其中几种已经得到大量实际应用的予以介绍。

5.1　热双金属

热双金属是由两层（或多层）线胀系数不同的合金材料沿层间接触面牢固地键合在一起而形成的复合材料。其工作原理是利用不同合金组元间的线胀系数差异，在加热（或冷却）同样温度 ΔT 时因组元层不同的伸长量（或收缩量）发生弯曲变形图，如图 13.3-7 所示，将热能简单转化为机械能，产生一定的力或位移。通常把线胀系数大的组元称作主动层，小的常被称为被动层。有时在主动层与被动层间配上一层具有高导电能的中间层。表 13.3-2 为常用组元层合金的性能。与其他热敏材料（如记忆合金、PTC 材料等）相比，热双金属的材料成本较低、生产工艺技术成熟（发展历史已近 100 年）、设计灵活多变（主要品种牌号已近 100 种），因而已被广泛地应用于各种测量或控制电器及其他需热转换功能装置的传感元件。目前主要具体应用的工业产品包括热继电器、温控器、断路器、温度计、电机过载保护器、启辉器、疏水阀等等。目前全世界年生产量约为 5 000～6 000 t 左右，国内需求量约为 1 000 t。

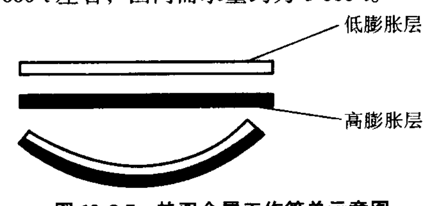


图 13.3-7　热双金属工作简单示意图

表 13.3-2　常用组元层合金的性能

组元层	合金牌号	线胀系数（室温~100℃）/$10^{-6}K^{-1}$	电阻率 /μΩ·cm	弹性模量 /MPa	比热容 /J·$(g·K)^{-1}$	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV
主动层	Mn75Ni15Cu10	≥24.0	160.0	120 000	0.544 3	7.26	200~260
	Ni19Cr11	≥15.4	80.0	180 000	0.489 9	8.14	270~340
	3Ni22Cr3	≥16.5	80.5	170 000	0.489 9	8.12	270~340
	Ni20Mn6	≥17.0	80.0	167 000	0.485 7	8.10	235~295
	Cu62Zn38	≥19.0	7.0	108 000	0.468 9	8.9	185~230
被动层	Ni36	≤1.5	79	147 000	0.468 9	8.12	200~255
	Ni42	≤5.2	70	147 000	0.498 2	8.14	200~255
	Ni50	≤10.2	0.45	150 000	0.485 7	8.20	210~265

热双金属一般由高膨胀合金层/低膨胀合金层构成，其主要化学成分见表 13.3-3 和表 13.3-4。

表 13.3-3　高膨胀层化学成分（质量分数）　%

牌号＼元素	Ni	Cr	Fe	Cu	Mn	Si	C
Mn72Cu18Ni10	9.00~11.00	≤0.25	≤1.00	17.00~19.00	71.00~73.00	≤0.10	≤0.10
Ni22Cr3	21.50~22.50	2.50~3.50	余量	—	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni18Cr11	18.0（公称值）	11.0（公称值）	余量	—	≤0.80	≤0.50	≤0.15
Ni25Cr8	24.50~25.50	8.25~8.75	余量	—	0.65~0.85	0.70~0.90	≤0.15
Ni20Mn6	19.0~21.0	—	余量	—	5.50~6.50	0.15~0.30	≤0.05

表 13.3-4　低膨胀层化学成分（质量分数）　%

牌号＼元素	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C
Ni50	49.50~50.50	≤0.50	余量	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni45	44.50~45.50	≤0.50	余量	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni42	41.50~42.50	≤0.50	余量	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni40	40.0（公称值）	≤0.50	余量	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni39	38.30~39.00	≤0.50	余量	≤0.60	≤0.40	≤0.15
Ni36	35.50~36.50	≤0.50	余量	≤0.50	≤0.25	≤0.12
Ni	≥99.5	≤0.50	≤0.15	≤0.35	≤0.15	≤0.15

对于热双金属，最为重要的性能便是热敏系数。热敏系数主要表示方式有两种：比弯曲与温曲率。比弯曲是表示温度变化 1 K 时，一端夹紧的、厚度为 1 mm、自由运动长度为 100 mm 的热双金属条片，自由端的挠度值，单位为 mm。这种方式测量简单、类似于使用状态但重复性较差。温曲率则是将厚度为 t 的热双金属条片搁置在跨距为 L 的两支点上，温差为 ΔT 时的挠度。这种测量方法重复性较好，正逐步替代前者。温曲率取决于组元层间的线胀系数差、弹性模量、厚度，公式（以三层组元为例）参见下式：

$$F=\frac{12E_1t_1E_2t_2E_3t_3\left[\left(\frac{t_1+2t_2+t_3}{2E_2t_2}\right)(\alpha_3-\alpha_1)+(t_2+t_3)(\alpha_3-\alpha_2)+\left(\frac{t_1+t_3}{2E_2t_3}\right)(\alpha_2+\alpha_1)\right]}{E_1^2t_1^4+E_2^2t_2^4+2E_2t_2E_3t_3(2t_2^2+3t_2t_3+2t_3^2)+2E_1t_1E_3t_3(2t_1^2+6t_1t_2+6t_3t_2+3t_1t_3+2t_3^2+6t_2^2)+2E_1t_1E_2t_2(2t_2^2+3t_2t_1+2t_1^2)} \tag{13.3-9}$$

式中，α 为线胀系数；E 为弹性模量；t 为材料厚度。

另外对于直接通电加热的热双金属，电阻率的参数也十分重要。其理论计算值取决于组元层合金及其厚度比例，可直接采用式（13.3-2），即欧姆定律进行计算。应用于过电流热脱扣器（微型断路器）与过电流热继电器的热双金属，用户往往希望在热双金属外形尺寸不变的情况下，在通过不同电流时，能产生相同的发热，从而保证相同的脱扣力与行程。根据这种要求，即开发出了三明治型热双金属，或称为三层电阻系列热双金属。实质上它们是在常规两层热双金属的基础上，中间夹镍或铜，通过设计不同厚度比例，在基本保证温曲率基本不变的情况下，调整出不同的电阻率的整体材料，来满足可通过不同额定电流的要求。

除了上述两个性能指标外，应用热双金属还必须注意三个方面：①使用温度范围；②耐蚀与焊接性；③时效处理还需特别注意使用温度范围。

使用温度范围有两个概念：①材料线性温度区；②许用

工作温度。在热双金属设计过程中，超出线性温度范围意味着整体热变形量与温度变化非线性变化，材料使用过程将会出现大的温度漂移，不利于产品稳定性能。两种组元构成的双金属材料有两个不同的线性膨胀系数温区，但一般高膨胀材料的线性温度区范围较宽并覆盖了低膨胀层材料的线性区，因此整体线性温度以低膨胀层为准。高温型（使用温度超200℃）的低膨胀层材料应选择 Ni39、Ni42、可伐合金等高镍材料。而许用温度则指的是热双金属受热而尚未发生永久不可恢复变形的最高温度，它一般高于线性温度区的上限。而对于高温电阻系列夹铜型热双金属，还应重点考虑中间层材料的许用温度范围，因为一般的铜材只能在160℃以下长期使用。此时则应选用 Cr－Cu、Zr－Cu 等其他特殊铜合金以保证其高温抵抗蠕变的性能，此种特殊设计的热双金属的性能具有高温长期稳定使用的特点。

在一般干燥环境使用条件下，热双金属具有足够的防锈能力。但在许多特殊湿热情况下，对于某些易腐蚀的热双金属高膨胀层组元（如 Mn72Cu18Ni10），必须采取防锈措施。腐蚀不应仅仅理解为潮湿加上氧的作用，从广义上看，热双金属的腐蚀现象与酸性蒸汽、盐溶液（海水、盐雾）的化学浸蚀作用，以及溶解于水的二氧化碳和包含在工业区中的含硫化物的腐蚀都可能有关。另外，热双金属的外应力与内应力以及随温度上升而增长的反应速度也常常引起严重的腐蚀。此时称为应力腐蚀。要提高热双金属的耐蚀能力，可采用再轧制复合或镀覆一层耐蚀材料。这些材料包括各类奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢、铝、锌、镍等。须特别引起注意的是这些耐蚀层不能太厚，一般控制在 10～20 μm，否则将引起热敏程度急剧下降。热双金属的焊接一般采用点焊方式，点焊前一定要保证待焊表面清洗干净（必要时可采用超声波清洗法），点焊过程的焊接位置、焊接电流、焊接时间对焊接质量都会产生较大影响，焊接完后均需要进行时效处理。

热双金属在整个生产制造过程中，有各种内应力的变化，包括因线胀系数差引起的热应力、轧制和冲压等加工不均匀变形引起的机械残余应力等等。这些应力在室温时不能达到完全平衡。而且热双金属元件在工作状态时有较高温度，根据不同温度与不同工作时间会引起应力平衡，使元件的形态发生明显的变化。这样不能预先计算的变化会引起校调失效，造成电器损坏。热双金属的时效目的是通过部分消除与重新分布内应力，来达到应力平衡。时效温度要比热双金属的最高使用温度高 50 K 左右，时间为 2～4 h，对于稳定性要求高的元件应加倍时效，或增加单次时效时间或增加时效次数。时效设备用温度可控的电热式循环通风炉或保护气体循环炉，而加热及冷却速度不能过快，一般不超过 20 K/min。表 13.3-5 给出了一些热双金属带材主要品种的技术性能，作为设计者和用户使用的依据。

表 13.3-5　热双金属带材主要品种技术性能

国标牌号①	温曲率/$10^{-6}K^{-1}$		比弯曲公称值（20～100℃）/$10^{-6}K^{-1}$	弹性模量/GPa	电阻率/μΩ·cm	密度/g·cm^{-3}
	10～90℃	40～150℃				
5J1017	18.4×（1±5%）	18.4	9.7	179	15.3×（1±6%）	8.58
5J1070	20.3×（1±6.6%）	20.3	9.9	172	71.5×（1±4%）	8.03
5J1417B	20.7×（1±6%）	20.2	10.8	179	16.6×（1±5%）	8.30
5J1320B	23.6×（1±4%）	22.9	12.3	179	20.8×（1±5.5%）	8.30
5J1325B	24.7×（1±4%）	23.9	13.1	179	24.9×（1±5.5%）	8.30
5J1430B	25.4×（1±4%）	24.7	13.5	176	29.1×（1±5.5%）	8.30
5J1435B	25.9×（1±4%）	25.2	13.7	176	33.2×（1±5.5%）	8.03
5J1440B	26.5×（1±4%）	25.7	14.0	176	41.6×（1±5.5%）	8.03
5J1480	27.0×（1±4%）	26.3	14.3	172	79.0×（1±4%）	8.03
5J1413	27.0×（1±4%）	27.0	14.3	124	12.3×（1±8%）	8.30
5J1306B	25.6×（1±4%）	24.3	13.5	162	5.8×（1±7.5%）	8.30
5J1309B	26.3×（1±4%）	25.6	13.9	169	9.0×（1±7.5%）	8.30
5J1411B	26.0×（1±4%）	25.9	14.0	169	11.0×（1±7.5%）	8.30
5J1417B	26.6×（1±4%）	25.9	14.1	172	16.6×（1±5%）	8.30
5J1320B	26.6×（1±4%）	26.1	14.1	172	20.8×（1±5%）	8.30
5J1306A	26.9×（1±5%）	26.9	14.5	165	6.0×（1±10%）	8.30
5J1309A	27.0×（1±4%）	27.0	14.32	165	9.0×（1±7%）	8.20
5J1411A	27.6×（1±4%）	27.6	14.9	165	10.5×（1±7%）	8.20
5J1417A	27.6×（1±4%）	27.6	14.9	165	17.0×（1±10%）	8.20
5J1320A	23.4×（1±4%）	23.4	13.3	185	20.0×（1±8%）	8.20
5J1325A	26.1×（1±4%）	26.1	13.9	185	25.0×（1±8%）	8.20
5J1430A	27.5×（1±4%）	27.5	14.8	185	30.0×（1±7%）	8.20
5J1440A	27.5×（1±4%）	27.5	14.8	185	40.0×（1±7%）	8.20
5J1455A	27.6×（1±5%）	27.6	14.9	185	55.0×（1±7%）	8.20
5J1580	28.5×（1±4%）	26.0	15.5	170	78.0×（1±5%）	8.10
5J20110	39.4×（1±4%）	37.6	20.5	138	112.2×（1±4%）	7.75

① 国标牌号参照 GB/T 4461—1992。

中国热双敏金属牌号按 GB/T 4461—1992 用 5J 表示热双金属，5J 后面的数字的有物理含义为：前二位数乘以 10^{-6} 表示比弯曲公称值，第三位数字起表示电阻率的公称值。

根据国际 GB/T 4461—1992，中国的热双金属牌号分类及特征见表 13.3-6 所示。

表 13.3-6 热双金属牌号的分类及特征

分类	牌号	特 性
高灵敏型	5J20110	比弯曲最高，电阻率很高，使用范围广泛
高电阻型	5J14140 5J15120	电阻率、比弯曲都很高（适用于小电流的断路器、热保护器等）
通用型	5J1480 5J1580	具有中等比弯曲和电阻率，耐蚀性比 5J1580 好，使用范围广泛 比弯曲比 5J480 稍大，适用于热继电器较多
低温型	5J1380	线性温度上限为 100℃，下限为 -50℃，用于高空、低温环境的测温或温控元件
高温型	5J1070 5J0756	线性温度上限可达 300，常用作家电的温控元件 线性温度上限可达 400，常用作测温元件
耐蚀型	5J1017 5J1075 5J1306A 5J1306B 5J1309A 5J1309B 5J1411A 5J1411B 5J1417A 5J1417B	耐蚀性较好，用于 200、大湿度场合下，作为温控元件 耐蚀性好，适用作化工用疏水阀的温控元件 A 是以 5J1580 为基体，B 是以 5J1480 为基体。都在主、被动层间加入铜合金作为分流层。与基体热双金属相比，电阻率更低，所以适用于作大电流的断路器、热保护器
中敏感中电阻系列	5J1320A 5J1320B 5J1325A 5J1325B 5J1430A 5J1430B 5J1433A 5J1433B 5J1435A 5J1435B 5J1440A 5J1440B 5J1455A 5J1455B	都是在主、被动层间加入镍作为分流层。与基体相比，不降低使用温度，但具有各种电阻率，适用于通电型各种不同大小的断路器

5.2 （电接触）轧制贵廉复合金属

贵廉复合金属的组元由贵重金属材料（如 Au、Ag 及铂族金属）覆层与廉价金属材料（如铜及其合金）基体层构成，轧制复合法的贵金属覆层基本以银基材料居多，其次包括部分金基材料。各种轧制法生产的贵廉复合金属目前已广泛应用于开关、热保护器、继电器、电位器、连接器、微型马达等领域。

贵廉复合金属又可分为面复合与镶嵌（嵌条）复合两大类，后者较前者虽然生产工艺难度大，但节约贵金属的程度更高，目前已经在逐步替代前者。它们在制造过程中的主要区别在于镶嵌型材料具有铣槽定位工序复杂性，即如何保证覆层材料相对基材位置的稳定一致，在控制难度方面显然冷轧复合法优于热轧复合法（冷轧基本无宽展现象）。而热轧复合时，覆层与基体材料本身的宽展变化规律较为复杂，与材质、压下率、变形温度、变形速度、张力控制都有密切的关系。体现镶嵌复合材料的工艺制造水平往往看覆层宽度及其定位精度，覆层宽了浪费贵金属材料，窄了则不能保证使用过程中电接触性良好，而覆层定位位置漂移则不利于元件的自动冲压过程。

贵金属材料的设计对于贵廉复合金属而言则是处于核心位置，根据应用的电接触条件（如电流、电压、功率因素、使用环境）进行选择，贵廉复合金属材料主要覆层材料的性能见表 13.3-7。特别指出，轧制贵廉复合金属的中间扩散层的形成必须是受控的，一方面为了满足结合强度的需要，同时又要防止发生过扩散，尤其在贵金属覆层较薄的情况下，因其容易破坏贵金属复层的完整性，出现所谓“漏铜”现象而影响产品的使用性能，对于某些金属的组合，如在 Cu 合金上复 Au，往往采用 Ni 建立中间隔离层，防止 Au 原子的过扩散；而在铍铜上复 Au，Ni 同样可以防止 Au－Be 低熔点共晶体的产生而造成结合强度下降。所以不同坯材的设计组合必须以复杂的冶金实验理论为基础才能达到预期效果。目前得到实际应用的主要轧制贵廉复合金属牌号、材料组成及供应状态见表 13.3-8。

表 13.3-7 贵廉复合金属主要覆层材料的性能

性能 / 材料	密度 /g·cm^{-3}	电导率 /%IACS	硬度 HV (15T, 退火态)	应用特性
细晶银	≥10.30	105	30	最高导电性和热导率，低接触电阻，适用很小的接触压力场合，如小型开关和控制器（AC& DC）
银镍系列	≥10.00	82～89	51～53	高导电性，抗黏焊性，适用于较小接触压力场合，如中等载荷 AC 开关和继电器
银氧化镉系列	≥9.80	72～82	53～55	高导电性，优异的灭弧性，抗黏焊性，耐电弧侵蚀性，大电流载荷通过能力，适用于中等至高载荷的各种开关、继电器、马达、断路器、保护器
银钯系列	≥10.6	6～27	42～63	低接触电阻，抗硫化，适用于小接触压力使用场合，如小型继电器、报警器等
75Au, 25Ag	≥16.90	16	45	低接触电阻，较强的抗氧化和其他膜形成能力，适用于连接器、小载荷继电器和开关等需要高可靠性的产品

表 13.3-8 贵廉复合金属带材系列牌号、材料组成及供应状态

系列	复合形式	组成材料		供应状态
		贵金属覆层	基材	
AgCu \ AC 系列	面复 \ 镶嵌	细晶银	T2、TP1、TU1	M、Y2、Y
ANC 系列	面复 \ 镶嵌	银镍材料	T2、TP1、TU1	M、Y2、Y
ACDTP 系列	镶嵌	银氧化镉材料	TP1、TU1	Y2、Y
APC 系列	镶嵌	银钯材料	T2、TP1、TU1	M、Y2、Y
AH 系列	镶嵌	细晶银	黄铜	M、Y2、Y

续表 13.3-8

系列	复合形式	组成材料		供应状态
		贵金属覆层	基材	
ANH 系列	镶嵌	银镍材料	黄铜	M、Y2、Y
ACH 系列	镶嵌	银氧化镉材料	黄铜	M、Y2、Y
APH 系列	镶嵌	银钯材料	黄铜	M、Y2、Y
AQ 系列	镶嵌	细晶银	锡青铜	M、Y2、Y、T
ANQ 系列	镶嵌	银镍材料	锡青铜	M、Y2、Y、T
ACQ 系列	镶嵌	银氧化镉材料	锡青铜	M、Y2、Y、T
APQ 系列	镶嵌	银钯材料	锡青铜	M、Y2、Y、T
AB 系列	镶嵌	细晶银	锌白铜	M、Y2、Y
ANB 系列	镶嵌	银镍材料	锌白铜	M、Y2、Y
ACB 系列	镶嵌	银氧化镉材料	锌白铜	M、Y2、Y
APB 系列	镶嵌	银钯材料	锌白铜	M、Y2、Y

注：M—软态；Y2—半硬态；Y—全硬态；T—导电弹性复合金属材料。

5.3 导电弹性复合金属材料

在种类繁多的电子电器和仪表领域，为适应向“短、小、轻、薄”的发展趋势，需要采用大量的弹性材料，而高强高导性则是在材料设计、制造、使用过程中需要重点考虑的问题。近几年来，迅速增长的计算机、移动电话、数据通讯系统中大量使用的接插件使用的是铜基材料；而在各种温控器、继电器中必须大量使用的弹簧片材料绝大多数是铍青铜或锡磷青铜等弹性材料，它们一般都具有弹性好、强度高、应力松弛特性好、耐蚀性强、易焊接等性能；除此之外，微电机换向器及电刷、电力机车架空导线等都需要发展性能稳定可靠、生产成本低的高强高导材料。而导电弹性复合金属则是高强高导材料发展领域中日显重要而又非常实用的一个分支。它的原理是采用导电性较好的材料与强度较高的材料采取叠层轧制复合方式，达到导电与力学（强度、弹性）性能综合优化的目的。目前国内外开发的材料组元则以铜或铜合金与不锈钢组合为多，基本上只要出现一种导电性或力学性能特别优异的合金材料，就可以考虑将其作为导电弹性复合金属的组元之一。

已经得到成功开发的导电弹性复合金属如国内开发的可部分替代铍铜材料的 CE 系列（见表 13.3-9）。该系列材料具有以下特点：①综合特性好。材料整体的导电率、强度、加工性能接近铍铜，同样无磁性；②低成本。由于该系列材料所采用的组元均属于较廉价类型，整体材料价格约为同类铍铜的一半；③免时效处理。由于铍铜元件的最终使用需要通过严格的时效硬化制度实现，限制了其使用方便性，而该系列材料的元件完全不用进行时效处理；④低密度。同样尺寸的该系列与铍铜相比减小了质量；⑤高弹性模量。显示出材料优异的弹性；⑥耐腐蚀性。采用不同的组合方式，可将与外界接触层材料设计成耐腐蚀型；⑦设计灵活性。可通过改变材料的化学成分、组元比例调整部分性能，以满足用户的特殊要求；⑧无毒性。该系列材料所采用的组元均为环保型材料，在使用过程及生产过程中对人体健康无任何负面影响。

复合金属型导电弹性材料主要研究发展方向如下。

1）界面特性研究　不同组元材料层与层间的界面特性十分复杂，它与组元材料成分、热扩散层组成、互扩散机理、退火气氛、界面塑性变形机理等都有密切关系。界面将对整体材料的强度与电导率等性能产生较大影响。

表 13.3-9　CE 系列导电弹性材料性能

产品牌号	导电率/IACS%	抗拉强度/MPa	伸长率/%
CE-1	60	460~560	≥5
CE-2	55	600~750	≥6
CE-3	40	700~800	≥8

2）制造工艺的综合运用　综合运用几种叠层复合工艺，如在轧制复合材料的基础上，再运用物理或化学气相沉积技术，能形成多层不同特性的覆层，从而获得更佳的材料性能。

3）协同效应的研究　如果在开发叠层复合材料的过程中，充分发挥并组合各组元在加工过程中的其他强化机制，由于复合材料具有很强的协同效应，完全可能实现整体材料性能较大的飞跃。

5.4 封装热控制复合金属材料

近几十年来，世界已从工业化时代步入信息化时代，信息产业又相应带动电子产品的迅猛发展，这其中尤以半导体和集成电路为基础的微电子技术为代表。目前，各生产厂家的电子产品集成度越来越高，相应单位功耗也越来越大，这样对相关材料的可靠性、性能价格比等都提出了更高要求。解决随之而来的散热问题、热应力匹配问题，大量采用各种制备方法的复合材料已成为产品设计中的主要应用研究方向。这其中，封装热控制层状复合金属材料以其设计灵活、制备简单、成本较低等特点受到青睐。主要品种及其性能见表 13.3-10。这些热沉用复合金属材料组元主要由高导热的材料（主要指铜）与低且稳定线胀系数材料（如铁镍合金、可伐、钼材）构成。其主要有以下几个特点：①低线胀系数且可调（通过调整复合层的厚度比例）。可设计成与芯片（Si 或 GaAs）、陶瓷基板（Al_2O_3）的线胀系数相近，从而避免热应力引起的封装失效；②导电兼导热性好。组元材料层中的 Cu 或 Mo 层起了主要作用；③材料强度与刚度足够（如铁镍合金、Mo）的同时保证其机械加工性能（Cu、铁镍合金都是塑性较好的材料）；④表面处理方便可靠。如表面覆层为铜的复合材料，再在上面镀上一层镍，钎焊性能极佳；⑤降低成本，低成本的 CIC 已经部分替代纯钼。这些新型材料目前已广泛地用于整流管、晶闸管模块、固态继电器、功率模块、微波通讯、引线框架等方面。

表 13.3-10　封装热控制复合金属材料性能（包括纯钼）

材料牌号	电导率 /%IACS	热导率③ /$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	密度 /$g\cdot cm^{-3}$
CIC 系列①	22~69	90~260	4.7~11	8.1~8.6
CDC 系列②	21~69	90~260	6~12	8.1~8.6
CMC 系列	44~77	190~300	5~10	9.4~9.9
Mo	29	138	5.0	10.3

① CIC 系列适合于元器件在 280℃以下的钎焊过程；
② CDC 系列适合于元器件在 380℃以下的钎焊过程；
③ 平行于表面方向值。

5.5 炊具、装饰用复合金属

随着人类生产生活可利用的地球资源的不断衰竭，发展绿色环保材料已十分迫切需要。如近十几年开发并得到广泛应用的炊具、装饰用复合金属，在节约铬、镍资源的同时，不但产品外表美观大方，而且还保护了人类身体健康，因而日益受到人们的青睐。目前市面上最常见的有不锈钢/铜两层、不锈钢/铝（合金）/不锈钢多层（三或五层）复合金属

两大类。直接接触食物层选用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，其耐食物酸蚀性好，耐用易清洗且加热食品不易粘底，另也可在抛光后作为多层复合金属的装饰外表层；铜则用于外表层，不但可提高食物加热速度且外观显得更为豪华高档；纯铝导热性好且密度小，但其致密的 Al_2O_3 层对人体大脑有害，选择其用于多层复合金属的中间层则明显起到了扬长避短的效果；铝合金则一般作为五层复合金属的次中间过渡层，起到提高材料综合性能的效果。

国外近年来所最新推出的五层复合板较三层复合板具有更优异的特性（参见表 13.3-11），主要表现在以下方面：①五层较三层伸长率较高且屈强比较小。即前者塑性较好且在破坏之前越能承受较大的均匀变形，成形零件的形状固定性也越好；②五层复合板的各向塑性应变比 γ 均高于三层复合板的塑性应变比，且数值大于 1，这说明五层复合板的冲压性能要优于三层复合板的冲压性能，且宽度方向变形易于厚度方向的变形，板材抗失稳变薄的能力强，有利于冲压加工；③五层复合板的凸耳系数 $\Delta\gamma$ 值小于三层复合板的凸耳系数 $\Delta\gamma$ 值，这表明五层复合板的平面各向异性能差异比后者要小些，凸耳高度也会相对小些，因此在生产中相应的毛边废料会减少，从而成材率也将比三层复合板的高。

表 13.3-11　不锈钢/铝（合金）/不锈钢多层复合板的综合力学性能

试样（退火态）	伸长率 $\delta/\%$	屈强比 $\sigma_{0.2}/\sigma_b$	平均塑性应变比 $\bar{\gamma}$	凸耳系数 $\Delta\gamma$
三层复合板	28.3	0.77	0.927	-0.700
五层复合板	36.4	0.75	1.163	-0.622

编写：徐卓辉（中南大学）
张新明（中南大学）
肖亚庆（中国铝业公司）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第4章　铸造层状复合材料

1　概述

复合铸造是指将两种或两种以上具有不同性能的金属材料铸造成为一个完整的铸件或铸坯，使铸件或材料的不同部位具有不同的性能，以满足各种使用性能的要求。对于复合铸件的情形，通常一种合金具有较高的力学性能，另一种或几种合金则具有抗磨、耐蚀、耐热等特殊使用性能。

常规复合铸造工艺有镶铸工艺、重力复合铸造、离心复合铸造。

镶铸工艺是将一种或两种金属预制成一定形状的镶块，然后镶铸到另一种金属内，得到兼有两种或多种特性的双（多）金属铸件。目前用镶铸工艺生产的铸件有：高压阀门、高压柱塞泵等耐磨耐蚀耐热关键性金属零部件、硬质合金导卫板等。

重力复合铸造是将两种或多种不同成分、性能的铸造合金分别熔化后，采用特定的浇注方式或浇注系统，在重力条件下先后浇入同一铸型内，获得复合铸件的工艺。重力复合铸造工艺生产的铸件有：挖掘机斗齿、双金属锤头、保险柜材料等。

离心复合铸造是将两种或多种不同成分、性能的铸造合金分别熔化后，先后浇入离心机旋转的模筒内，获得复合铸件的工艺。离心复合铸造工艺生产的铸件有：轧辊辊环、陶瓷内衬复合铸铁管等。

复合铸造铸件的质量除取决于铸造合金本身的性能外，更主要地取决于两种合金材料界面结合的质量。在双金属复合铸造过程中，两种金属中的主要元素在一定温度场内可以相互扩散、相互熔融形成一层成分与组织介于两种金属之间的过渡合金层，一般厚度为 40 ~ 60 μm。控制各工艺因素以获得理想的过渡层的成分、组织、性能和厚度，是制造优质复合铸造铸件的技术关键。

除上述常规复合铸造工艺外，近年来出现了水平磁场制动复合连铸法（LMF）、包覆层连续铸造法（CPC）、电渣包覆铸造法（ESS LM）、反向凝固连铸复合法、复合线材铸拉法、双流连铸梯度复合法、双结晶器连铸法、充芯连铸法（CFC 法）等复合铸造新技术和新工艺。

2　离心复合铸造

离心铸造是将金属液浇入旋转的铸型中，金属液在离心力、重力、金属液的黏性和铸型壁面摩擦力的作用下充型和凝固成形的一种铸造方法。

离心铸造的第一个专利是在 1809 年由英国人爱尔恰尔特提出的，直到 20 世纪初期这一方法在生产方面才逐步地被采用。现在，离心铸造已成为一种应用很广的铸造方法，尤其在生产一些管、筒类铸件，如铸铁管、铜套、缸套。离心铸造非常适合于生产回转体类的层状复合金属铸件，如双金属钢背铜套、双（多）金属复合轧辊。

2.1　离心铸造的方法

根据铸型旋转轴线在空间的位置，常见的离心铸造有两种：卧式离心铸造和立式离心铸造。

铸型的旋转轴线处于水平状态或与水平线交角较小（< 4°）时的离心铸造称为卧式离心铸造。卧式离心铸造又分为悬臂卧式离心铸造、滚筒卧式离心铸造和水冷金属型离心铸管三种。卧式离心铸造主要用来生产长度大于直径的套类和管类铸件。

铸型的旋转轴线处于垂直状态时的离心铸造称为立式离心铸造。立式离心铸造主要用来生产高度小于直径的圆环类和管类铸件，有时也可以用于生产异形件。

铸型的旋转轴线与水平线和垂直线均成较大角度的离心铸造称为倾斜轴离心铸造，但应用很少。

2.2　离心铸造的特点

1）金属液能在铸型中形成中空的圆柱形自由表面，这样便可以不用型芯就能铸造出中空的铸件，大大简化了套筒、管类铸件的生产过程。

2）旋转的金属液体所产生的离心力，可提高金属液的充型能力，因此一些流动性较差的合金和薄壁铸件都可以用离心铸造方法生产。

3）由于离心力的作用改善了补缩条件，气体和非金属夹杂也易于自金属液中排出，因此离心铸造铸件的组织较致密，缩孔（缩松）、气孔、夹杂缺陷较少。

4）消除或可以大大节省浇注系统和冒口的金属消耗。

5）铸件易产生偏析，铸件内表面较粗糙；内表面尺寸不易控制。

2.3　离心复合铸造的应用

离心复合铸造的应用有双（多）金属复合轧辊、双金属钢背铜套、钢背轴套、钢背轴瓦。

在轧辊生产中，为了增加轧辊承受冲击载荷和弯曲载荷的能力，节约贵重的合金材料，常用离心铸造方法制造外层为合金耐磨铸铁，内层或中间为高强度铸铁、球墨铸铁或灰铸铁的复合铸铁轧辊。表 13.4-1 所示为石棉加工用离心复合铸造辊套的技术要求。

钢背轴套、钢背轴瓦常用离心铸造工艺制备，钢背常用 8、10、15 钢的钢管或钢板制成，有时也用 45 钢。

钢背铜轴套离心铸造工艺分封闭式和开放式两种。

1）封闭式钢背铜轴套离心铸造　封闭式钢背铜轴套离心铸造工艺过程如图 13.4-1 所示。

表 13.4-1　石棉加工用离心复合铸造辊套的技术要求

尺寸/mm				铸铁种类		化学成分/%										硬度HS
长度	壁厚	外径	内径	种类	层次	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr	Re	Mg	
1 500 ~ 2 600	100 ~ 200	800 ~ 1 300	400 ~ 1 000	球铁	外层	3.2 ~ 3.4	1.1 ~ 1.4	0.6 ~ 0.8	< 0.06	< 0.03	4.0 ~ 4.5	0.2 ~ 0.4	1.6 ~ 1.8	0.02 ~ 0.04	0.03 ~ 0.05	72 ~ 78
					内层	3.3 ~ 3.5	1.8 ~ 2.4	< 0.5	< 0.06	< 0.03	—	—	—	0.03 ~ 0.05	0.04 ~ 0.06	

续表 13.4-1

尺寸/mm				铸铁种类		化学成分/%										硬度HS
长度	壁厚	外径	内径	种类	层次	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr	Re	Mg	
1 500 ~ 2 600	100 ~ 200	800 ~ 1 300	400 ~ 1 000	灰铁	外层	3.2 ~ 3.4	0.6 ~ 0.8	0.6 ~ 0.8	< 0.06	< 0.03	4.0 ~ 4.5	0.2 ~ 0.4	1.6 ~ 1.8	—	—	75 ~ 80
					内层	2.7 ~ 3.2	1.2 ~ 1.5	0.8 ~ 1.1	≤0.1	≤0.1	—	—	—	—	—	

除油：用 5% ~ 30% NaOH 溶液在 70 ~ 100℃下煮 5 ~ 60 min，然后用清水冲洗干净。

除锈：用 20% ~ 40% HCl 溶液浸泡 10 ~ 30 min，钢套、盖板等应呈银灰色，无斑点，然后用清水冲洗干净。

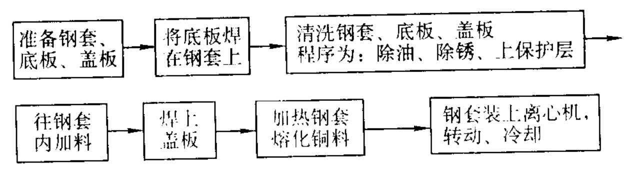


图 13.4-1 封闭式钢背铜轴套离心铸造工艺过程

也可以先除锈后除油。

涂保护层：在 120 ~ 220℃电烘箱中把除油、除锈后的钢套、盖板等保温约 2 h 后，在它们与铜料接触的面上均匀涂上 30% ~ 40%的硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）水溶液。涂料层厚度为 0.5 ~ 1 mm。

铜料中加入适量的脱氧剂——磷铜，铜料上面覆盖脱水硼砂和木炭各 50%。

封闭钢套在加热炉中先缓慢加热至 800℃，然后升温至 1 080 ~ 1 200℃，铜料熔化后，盖板孔冒出蓝色火焰。

把盛有熔融铜液的钢套迅速移至离心机上转动，经过 3 ~ 20 s 后，向钢套外表面喷水或水气混合物冷却，水压为 0.2 ~ 0.25 MPa，气压为 0.6 MPa。钢套温度降至 600℃以下时，即可取下。

2）开放式钢背铜轴套离心铸造　开放式钢背铜轴套离心铸造工艺过程如图 13.4-2 所示。

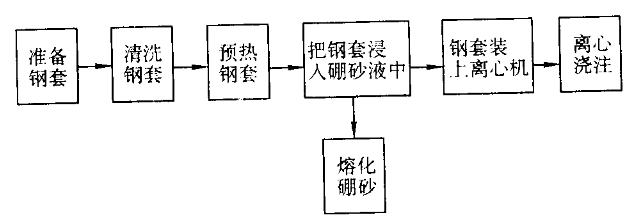


图 13.4-2 开放式钢背铜轴套离心铸造工艺过程

开放式钢背铜轴套离心铸造时，钢套的除油、除锈和封闭式钢背铜轴套离心铸造相同，干净的钢套放入 1%的硼砂沸水中浸泡 2 ~ 3 min，然后取出干燥。

离心铸造时，先把沾有硼砂的干净钢套放在熔化硼砂的炉上预热至 750 ~ 800℃，然后将钢套浸入温度为 900 ~ 1 000℃ 的硼砂液中，沾上硼砂液，然后迅速移至离心机上，开动离心机，向转动的钢套中浇入定量的铜液，经过 2 ~ 10 s 后，向钢套外表面喷水或水气混合物冷却。当钢套温度降至 600℃以下时，即可取下。

3 镶嵌复合铸造

镶嵌复合铸造是采用铸造的方法使镶嵌件和铸件本体良好结合成一体，形成复合铸件的工艺方法。

双金属镶嵌币是 20 世纪 80 年代兴起的一种新型硬币。它是用两种不同色泽的金属（合金）作内芯或作外圈，镶嵌制作而成的硬币，称为双金属镶嵌币，简称镶嵌币。镶嵌币起源于中国，早在公元 7 年西汉末王莽铸造的一刀平五千（金错刀），“一刀”二字就是用金丝镶嵌在刀环上，可算是世界上最古老的双金属镶嵌币。

局部镶嵌复合铸造特殊材料的目的是强化局部的性能，而整体生产成本低。

如发动机活塞要求在燃烧室周围有良好的抗热疲劳性能，而环槽部位有较好的耐磨性能，因此，可以局部镶嵌铸造特殊材料的方法予以局部强化，达到提高产品的服役性能，延长服役寿命，而又不增加较多的生产成本。

镶嵌复合铸造工艺在生产中应用较广，如破碎机锤头采用碳钢与高铬铸铁镶嵌铸造复合，如图 13.4-3 所示；衬板使用低合金钢镶嵌 Q235A，便于淬火后加工螺纹孔。又如发动机活塞用铝基复合材料镶嵌铸造。

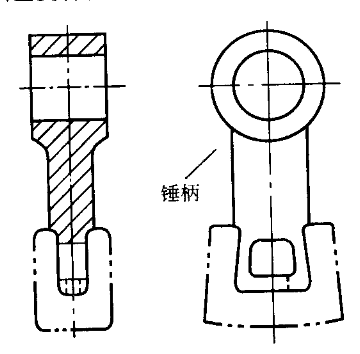


图 13.4-3 碳钢与高铬铸铁镶嵌铸造复合破碎机锤头

镶嵌复合铸造的关键工艺：

1）镶嵌件表面处理，如喷砂、除油、除锈、镀锌、镀镍等；

2）控制镶铸工艺参数，主要包括铸模温度、镶嵌件预热温度、合金浇注温度和浇注操作时间。

获得镶嵌件和铸件本体合金之间良好的界面结合是镶嵌铸造成功的关键。生产中常见的缺陷有：气孔、裂纹、冷隔、镶嵌块旋转、界面结合强度低。

4 重力复合铸造

重力铸造是金属液在重力的作用下，由上向下沿重力方向充填铸型的铸造方法。

金属型重力铸造工艺是目前应用最广泛、适于制备铝合金的最佳工艺方法，其发展趋势是逐步采用全自动浇注机器人系统，借助于程序化模拟人的浇注行为，最大限度地满足金属型重力浇注工艺要求，同时也发展金属型重力铸造复合材料，如挖掘机斗齿、双金属锤头、保险柜材料等。

在矿山、电力、建筑材料等行业中的一些破碎和粉碎设备上，许多部件是在极恶劣的工况下服役的，其既要求高的耐磨性，又要求高的韧性，若用一种材料制造这些部件，往往难以满足上述要求。采用重力复合铸造，则可以制造满足

使用要求的大型铸件，如挖掘机斗齿、双金属锤头、磨煤机冲击板等，且铸造工艺简单。图 13.4-4 所示为复合冲击板结构示意图。

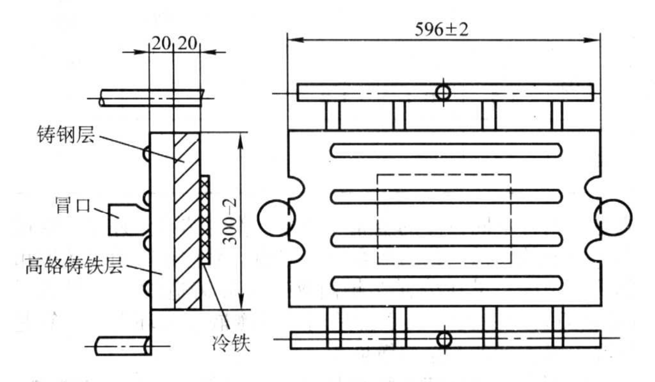


图 13.4-4　冲击板重力复合铸造浇注系统示意图

采用重力复合铸造工艺生产的典型材料有铸钢与高铬铸铁的复合材料，铸钢采用具有良好韧性的 ZG270—500，铸铁采用具有优良耐磨性的高铬白口铸铁，其成分见表 13.4-2。两种材料分别在两台中频感应炉中熔化，待其达到浇注条件时，可采用两种方式进行浇注：一种是先浇注钢水，间隔适当的时间再浇注铁水；另一种是反之，先浇注铁水，间隔适当的时间再浇注钢水。

表 13.4-2　高铬白口铸铁成分（质量分数）

元素	C	Cr	Si	Mn	Mo + W	Ni
含量/%	2.0 ~ 3.5	13 ~ 18	≤1.0	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 2.0	≤1.2

大量的研究表明，采用先浇注钢水的办法，只要掌握好浇注温度和两种金属液浇注的时间间隔，可以获得良好质量的重力复合铸造铸件，结合区无夹渣、气孔等缺陷。两种材料结合区有一条宽度约 60 ~ 100 μm 平直的复合带（过渡区）。结合区的组织是由珠光体过渡到珠光体 + 碳化物，再过渡到马氏体 + 共晶碳化物 + 二次析出碳化物，如图 13.4-5 所示。

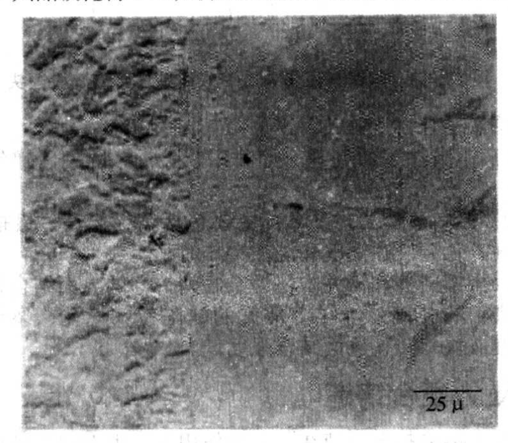


图 13.4-5　ZG35 与高铬铸铁重力复合铸造的结合区

研究发现，在先浇注钢水的情况下，复合过程是在高温下铁水润湿已凝固的铸钢表面层，两种材料中元素产生相互扩散而形成结合区。

而采用先浇注铁水后浇注钢水的方法，难以实现有效复合。其主要原因为：

1）后浇注的钢水温度远高于铸铁的熔点，容易造成铸铁的大面积冲混；

2）铸铁表面容易形成 Cr、Mn、Si 等元素的氧化物，这些氧化物较稳定，在复合过程中难以被钢水还原，在钢水的冲刷下，易形成夹渣和气孔等缺陷。

5　水平磁场制动复合连铸法

研究发现，在结晶器上施加水平磁场（LMF），对钢液在结晶器中的流动施加影响，可以抑制结晶器内化学成分的混合程度，从而导致了一种新的复合钢坯连铸概念的形成，即水平磁场制动复合连铸工艺。在这种新工艺中，结晶器中的不同钢液通过水平磁场的作用实现分离，并且凝固成复合钢坯。

用 LMF 方法生产复合钢坯的工艺原理如图 13.4-6 所示。水平磁场安装在结晶器的下部，两种不同化学成分的金属液分别通过长型和短型的浸入式浇口同时注入结晶器的上部和下部。根据磁流体动力学的原理，水平磁场的制动力会对垂直穿过水平磁场的钢液流产生作用，从而阻止两种金属液的混合，在结晶器中形成以水平磁场为界的上下两部分。冷却仍然采用水冷铜结晶器和出结晶器后喷水冷却两种方式。位于结晶器上部的熔融钢液凝固形成复合钢坯的外层，位于结晶器下部的钢液凝固成复合钢坯的芯部。

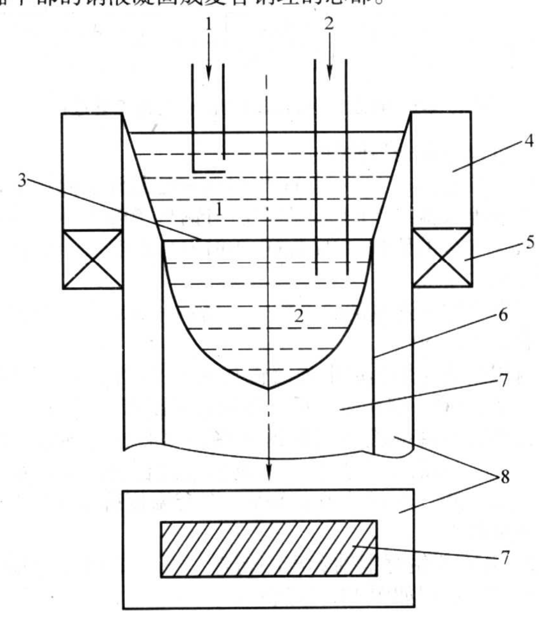


图 13.4-6　水平磁场制动复合连铸法（LMF）

1—包覆层金属熔体；2—芯材金属熔体；3—金属熔体界面；4—结晶器；5—LMF；6—双金属界面；7—芯材凝固体；8—包覆层凝固体

LMF 法复合铸造的关键技术是：

1）水平磁场的作用强度；

2）两种金属的浇注速度的正确控制。

实验用连铸机是一个长度为 8 m 的垂直型连铸机，其结晶器为 170 mm 厚，800 mm 宽，900 mm 长，水平磁场的中部位于从结晶器的顶部向下 690 mm 处，水平磁场的最大强度为 0.8T。

在拉铸方向上，磁场强度的峰值出现在水平磁场的中部，并且在磁场的顶端和底端达到峰值的 80%；在宽度方向上的磁场强度几乎是相同的。水平磁场的强度是指磁场中间的强度。

两个浇包都装置了钢液质量偏差在 1 kg 范围内的载荷测试仪，以使作为内层和外层钢液的浇注速度可得到准确测量和控制。

针对芯材是碳钢、外层是不锈钢的复合钢坯连铸进行了实验。芯材和外层钢液在不同的炉中熔化，然后注入不同的浇包，并且连续浇入结晶器。拉速为 0.8 ~ 1.2 m/min，磁场强度为 0 ~ 0.8T。上、下两部分金属液的边界位置定位在距

结晶器顶部750～810 mm的地方。

无水平磁场作用时，复合钢坯的内外层边界难以分辨，说明结晶器中芯材和外层的钢液混合在一起。而有水平磁场作用时，复合钢坯的内外界面可通过凝固组织很明显地分辨出来，且外层坯壳厚度基本均匀，说明结晶器上下部分的边界维持在稳定的水平面状态。

对复合钢坯中Ni浓度沿厚度方向上的变化进行测定的结果表明，在水平磁场的制动作用下，复合钢坯外层中Ni的浓度大致等同于相应中间包内的浓度。对其他元素的分析也得出类似的结果，从而证实了芯部与外层化学元素被良好隔离，只在芯部与外层之间有厚度为1～2 mm的化学成分连续变化的过渡层。

6　包覆层连续铸造复合法

轧钢技术的发展要求轧辊具有更高的强韧性和耐磨性，因此近年来欧美和日本不断采用新的轧辊制造工艺，如CPC、Osprey、HIP、CBC、ESR、CIC等方法，使生产的复合轧辊的强韧性和耐磨性显著提高。其中，包覆层连续铸造复合法（CPC法：Continuous Pouring Process for Cladding）工艺简单，复合性能好，生产成本低。

CPC法的原理如图13.4-7所示。将轧辊辊芯材料1垂直地放于水冷紫铜结晶器8中，为了减小刚进入结晶器金属的冷却强度，防止出现裂纹，在结晶器的上部设置和结晶器同轴心的石墨隔离环7。将金属液4浇注到配置在结晶器和隔离环上方的耐火材料浇口杯6和辊芯材料之间，使外层金属液和辊芯熔合，并顺序向上凝固，将凝固部分连续向下拉拔，实现连续铸造复合辊外层9。为了实现辊芯金属和外层金属的冶金结合，在耐火材料浇口杯的外面设置感应加热线圈5，以控制外层金属液的温度，同时在辊芯材料的外面设置感应预热线圈3对辊芯材料进行预热，防止辊芯材料进入外层金属液时的温度太低。为了防止辊芯在进入外层金属液之前被氧化，导致辊芯金属和外层金属的复合质量下降，需要在辊芯材料的外面涂一层防氧化涂料2。

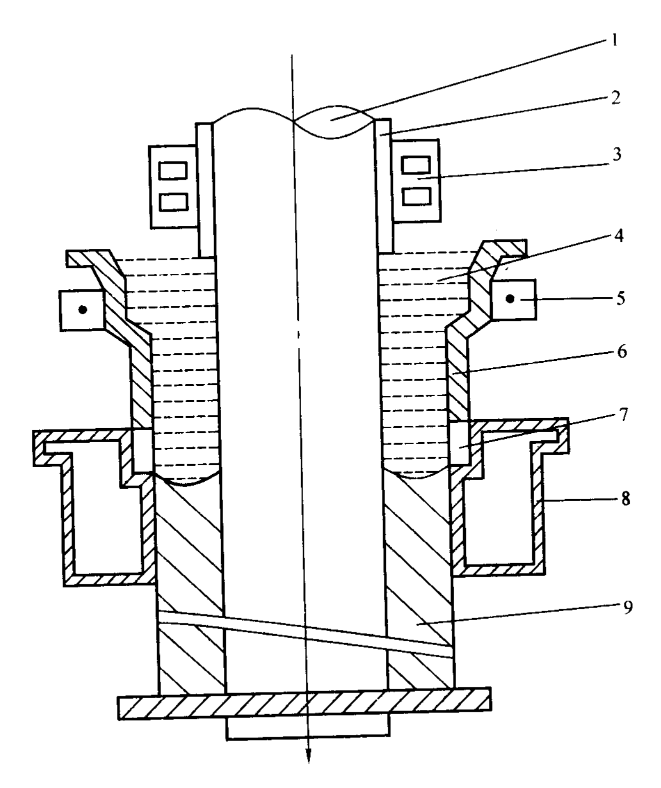


图13.4-7　CPC法生产复合轧辊原理图

1—辊芯；2—玻璃保护膜；3—辊芯预热感应圈；4—包覆层熔体；5—感应加热圈；6—浇口杯；7—冷型；8—结晶器；9—包覆层

CPC法的关键技术包括两个方面：温度的正确设定、匹配与控制；辊芯防氧化。

1）温度的正确设定、匹配与控制　在生产复合轧辊的尺寸和生产装备确定的条件下，通过控制预热器的功率、加热器的功率、浇注温度、拉拔速度等工艺参数，并控制外层金属液将辊芯材料均匀熔化1～3 mm，使辊芯金属和外层金属实现冶金结合。采用计算机数值模拟可以为生产装置设计和工艺参数选择提供定量参考。

2）辊芯防氧化　在进行复合前一般需要将辊芯整体预热，预热温度约350～450℃。在复合过程中需要对辊芯局部预热，使其在进入外层金属液时的温度达到800～900℃。为了防止辊芯材料在进入外层金属液之前被氧化，导致辊芯金属和外层金属的复合界面质量下降，需要在辊芯材料的外面涂一层防氧化涂料。防氧化涂料的成分之一例为：36%SiO_2，5% Al_2O_3，6% CaO，25% Na_2O，3% K_2O，$B_2O_3$25%；密度2.58 g/cm^3，软化点578℃。

采用CPC法制造复合轧辊具有如下特点：

1）轧辊的芯部材质可为强韧钢系材料；

2）轧辊的外层材质可以选择多种高合金材料；

3）CPC法外层凝固速度快，组织致密；

4）可以避免离心铸造工具钢时出现的初晶碳化物偏析；

5）CPC法由下向上的顺序凝固，避免了缩孔的产生；

6）在浇口杯中保持一定的金属液有利于非金属夹杂物的上浮；

7）工作层中高的残余压应力，其抗热裂性好；

8）外层材料与芯部材料的结合强度高，结合强度可达540～640 MPa。

采用CPC法生产高速钢复合轧辊的实例为：辊芯为42CrMo锻钢（ϕ300 mm）；辊芯的预热温度900℃，外层高速钢液的金属温度控制为1 300℃；复合轧辊的尺寸为ϕ450 mm×700 mm；复合后经过1 100℃淬火及500～550℃回火，轧辊表面硬度HS为85。这种复合辊用于热轧板具有耐磨、轧材表面质量好等优点。

日本新日铁的CPC设备可以制造热带连轧机精轧用的轧辊，轧辊最大直径为ϕ850 mm，辊身最大长度3 000 mm，辊身外层最大厚度100 mm，轧辊全长5 700 mm，轧辊最大单重15 t。

CPC法在解决外层金属复合的完整性及控制复合效果方面有着独到的优势，而在实际生产中产品的质量也得到了保证，但对设备的能力、厂房条件的要求也比较高，对操作工人的能力和实际操作水平要求较高，且生产效率较低，难以进行大规模批量生产。

7　电渣包覆铸造复合法

1997年乌克兰ELMET轧辊集团研究开发成功采用电渣包覆铸造法生产复合轧辊的工艺，该法简称为ESS LM法，其原理如图13.4-8所示。

从成形原理上考虑，ESS LM法与CPC法在本质上是相同的。用ESS LM法生产复合轧辊的工艺过程为：先将轧辊辊芯材料1垂直地放于水冷紫铜结晶器5中，并使二者保持同轴状态。轧辊辊芯的外表面和结晶器的内表面之间的间隙决定复合轧辊的外层厚度。然后，在化渣炉中熔化电渣，将电渣液浇入轧辊辊芯外表面和结晶器内表面之间的间隙中，形成渣池3，其热量将轧辊辊芯的外表面预热。随后用浇包2浇入外层金属液4，可以连续浇入也可以按预先设定的程序浇入。外层金属在通过电渣池时被电渣精炼，同时电渣上

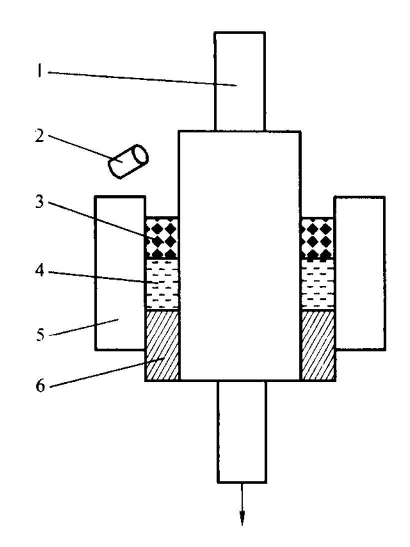


图 13.4-8 电渣包覆铸造法原理示意图

1—辊芯；2—浇包；3—电渣液；4—包覆层金属液；
5—结晶器；6—包覆层

浮。外层金属液与已经被电渣预热的轧辊辊芯材料表面熔合，并因水冷结晶器的冷却而凝固，形成复合层 6。由拉拔装置不断地将已经凝固部分拉出结晶器，或使结晶器上移，同时不断注入外层金属液，直至达到预定的复合轧辊长度为止。

水冷结晶器采用特殊设计，具有导电功能，起到保持电渣过程所需的电极的作用（非消耗电极）。

采用 ESS LM 法生产辊类件的直径可由 100 mm 到 1 000 mm 以上。复合层厚度可根据需要控制在 20 mm 到 100 mm 范围。复合轧辊致密、无疏松、裂纹、缩孔等缺陷；外层金属与母体熔合良好，主要合金元素、硬度及显微组织在高度方向和横断面上的分布均匀；生产成本低，生产效率高，电能消耗少，设备简单，可生产任意成分的复合辊外层。

8 反向凝固连铸复合法

反向凝固连铸复合成形的原理如图 13.4-9 所示。母带 6 从下向上以一定速度穿过熔池 5，熔池的包覆层金属液 4 附在母带表面凝固，凝固的厚度逐步增加，直至完全通过包覆层金属液；然后通过一对轧辊 2 对母带及附在母带表面的凝固层 3 进行轧制，达到平整表面、控制复合带材厚度的目的，最终获得所需的复合带材产品 1。

包覆层金属的凝固方向为从里向外（即从母带表面开始凝固），有别于一般连铸的从外向里的凝固工艺，因此称为反向凝固工艺。该工艺有利于凝固补缩，是一种很有前途的连铸复合新工艺。

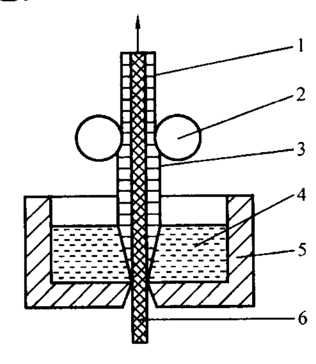


图 13.4-9 反向凝固连铸复合工艺原理示意图

1—复合带；2—平整轧辊；3—凝固层；
4—熔融金属；5—熔池；6—芯带

反向凝固连铸复合法的关键技术包括三个方面：侧封技术；凝固控制技术；母带预处理技术。

1）侧封技术　母带从装有金属液的熔池底部由下向上穿过，并以一定速度运动，需要密封母带的四个侧面防止金属液从母带的侧面漏出。由于母带以一定速度运动，必然会磨损侧封物，因而要求侧封物具有自动调整其间隙的功能。

2）凝固控制技术　为了保证包覆层与母带界面良好复合，需要控制母带穿过金属液的速度、包覆层金属液的高度、包覆层金属液的过热度、母带原始厚度等关键工艺参数。防止温度过高或停留时间过长，造成母带被熔化过多或熔断。相反，则可能造成母带与包覆层结合效果差。

3）母带预处理技术　母带为经过热轧或冷轧的薄钢带，其表面存在氧化层或污染，易对界面复合质量产生影响，因此需要对母带进行如图 13.4-10 所示的预处理。如果界面预处理效果不好，或者预处理后不能马上使用而被氧化或污染，将难以保证获得良好质量的复合界面。

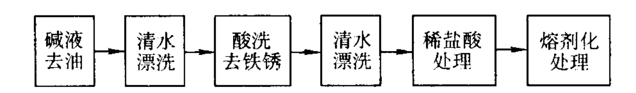


图 13.4-10 母带预处理流程

9 复合线材铸拉法

复合线材铸拉法是传统的热浸镀、连续铸造和拉伸变形三种技术的结合。它主要包括钢丝表面处理、钢丝预热、铸拉和后处理四个工艺环节，其工艺原理如图 13.4-11 所示。

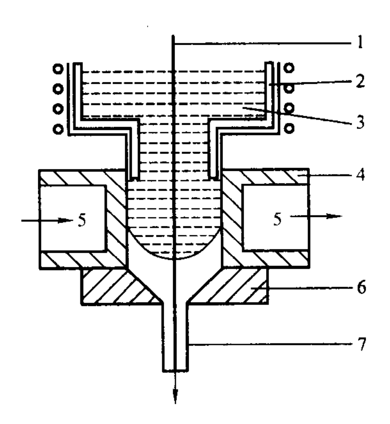


图 13.4-11 复合线材铸拉工艺原理示意图

1—钢丝；2—保温炉；3—铝液；4—结晶器；
5—冷却水；6—拉拔模；7—复合线材

复合线材的铸拉工艺过程为：将预先处理好的钢丝 1 由上向下穿过保温炉 2、结晶器 4 和拉拔模 6，然后浇注铝液 3，拉拔钢丝带动复合线材经过拉拔模 6，获得表面光滑的复合线材。

复合线材铸拉工艺的关键技术有两个：钢丝表面预处理；铸拉工艺控制。

钢丝表面预处理包括除油、酸洗、水洗、涂助焊剂和预热。预热是为了形成良好的润湿环境，保证获得性能良好的结合界面。

铸拉工艺控制的核心是通过结晶器的冷却完成复合过程，在拉拔模中使复合线产生一定的变形，以改善其力学性能、导电性能和表面质量。

复合线材铸拉工艺实例：结晶器内径 ϕ13.5 mm，结晶器内表面的粗糙度为 3 μm，结晶器内冷却水流速 1 m/s，钢丝直径为 ϕ4.5 mm，铝液的浇注温度为 850～900℃。

10 双流连铸梯度复合法

20世纪90年代初，提出了一种以多流浇注连续铸造方式生产合金成分随铸件截面连续梯度变化的结构材料的设想。张卫文等人对双流浇注半连续铸造制备梯度复合材料进行了实验研究，其原理如图13.4-12所示。即在传统的连续铸造基础上增加一个内浇包2及其导流系统4，内浇包2及外浇包3分别容纳不同成分的两种金属液体，流经外浇包的金属液体经出水口后直接进入结晶器6中，受激冷而首先凝固成具有一定厚度的薄壳，当内浇包的熔体脱离内导管口时则被凝固薄壳和富含籽晶和熔断枝晶的残余外部金属液包围。通过调整铸造时的工艺参数，可以控制内、外浇包中两种液体的凝固时间差，促进结晶器内熔体由外向内顺序凝固，实现两种液体的部分混合。内浇包熔体的流量由内导管中的节流阀5来调节，外浇包熔体的流量由拉锭速度所规定的总物质流和内浇包熔体的流量间接控制。

该方法的主要控制工艺参数有：内外浇包中的熔体成分、内外浇包的熔体温度、导管深入结晶器的长度、节流孔径、结晶器的形状、内导管的设计、冷却强度、拉锭速度等。实验研究结果表明，各参数对固液界面的形状、熔体在液相穴中的流动状态有很大影响。导管深入结晶器中的长度减短，则内浇包中熔体流出导管后与外浇包熔体混合程度增加；节流孔径减小，则外浇包中有足够的熔体量凝固在铸锭外层，使成分梯度变陡；温度降低，凝固坯壳厚度增加，同时温度梯度增加，使顺序凝固趋势加强，导致成分梯度变陡；温度升高虽然可促进顺序凝固，但也增大两种成分的金属液体进行混合的程度。此外，两种金属液体的合金成分、冷却强度和铸造速度对合金成分的分布也有重要影响。

由于两种金属在熔融状态直接接触、混合，因而双流连铸梯度复合法不适合于两种金属易形成金属间化合物的情形。

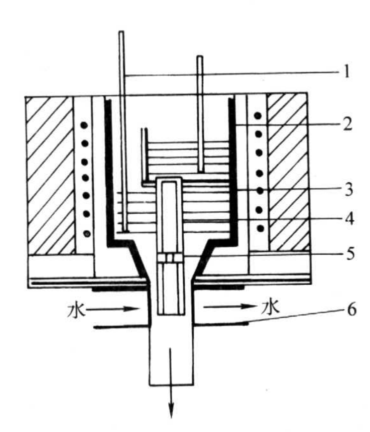


图13.4-12 双流连铸制备梯度复合材料原理图

1—热电偶；2—内浇包；3—外浇包；4—导管；5—节流阀；6—结晶器

11 双结晶器连铸复合法

双结晶器连铸双金属复合工艺的原理如图13.4-13所示，其基本原理是：沿拉坯方向设置两个同轴的结晶器4和10，芯部金属在上结晶器4中凝固，进入下保温坩埚7中的外层包覆金属液中，在下结晶器10中外层金属凝固并与芯部金属形成冶金结合，实现连铸包覆。

芯材从上结晶器中凝固后进入下保温坩埚前的温度、包覆层金属液的温度、下结晶器的冷却强度、拉坯速度等是实现稳定、有效复合的关键因素。该方法的最大特点是可以实现一次连铸直接成形包覆材料，与常规复合铸造，或采用其他方法进行包覆成形相比，大大缩短工艺流程，简化工艺。但是，由于工艺原理本身的原因，该方法只适合于芯材金属熔点高于或接近于包覆层金属熔点的复合材料成形。

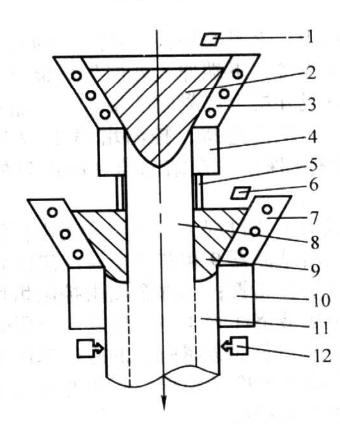


图13.4-13 双结晶器连铸复合原理图

1，6—测温仪；2—芯部金属；3，7—保温坩埚；4—芯部金属结晶器；5—氧化防护环；8—凝固芯材；9—包覆层金属；10—包覆层结晶器；11—复合坯；12—二次冷却装置

图13.4-14所示为采用双结晶器连铸法制备的铜-锌铝合金包覆材料，芯部为铜合金，直径ϕ20 mm，包覆层为锌铝合金，包覆层厚度10 mm。

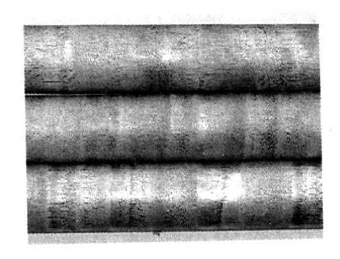


图13.4-14 铜-锌铝合金双金属包覆材料试样

12 充芯连铸法

充芯连铸法（Core Filling Continuous Casting，简称CFC法），是一种用于制备高熔点金属包覆低熔点金属的复合材料的新工艺，是在连铸外层金属管壳中充填芯部金属液体并使之凝固，以实现两种金属的复合。CFC法的基本原理如图13.4-15所示。结晶器9和芯部金属液浇注管4沿引锭方向

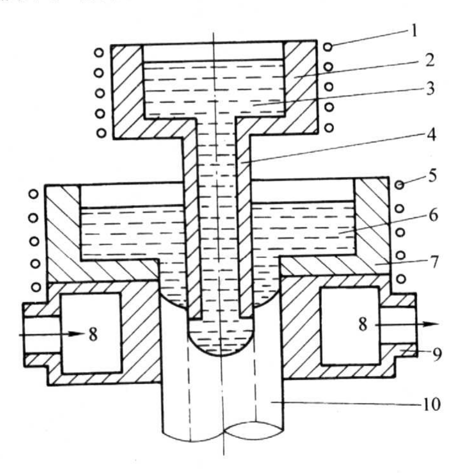


图13.4-15 充芯连铸包覆成形原理图

1，5—感应加热；2，7—坩埚；3—芯部金属；4—导流管；6—包覆层金属；8—冷却水；9—结晶器；10—双金属复合棒

配置于同一轴线上；芯部金属液浇注管 4 的上端紧密与芯部金属控温坩埚 2 连接，下端伸入外层包覆金属控温坩埚 7 和结晶器 9 中，形成外层金属凝固的型芯；结晶器 9 上端紧密与外层金属控温坩埚 7 连接；控温坩埚 2、7 通过感应加热器 1、5 进行加热和保温，在结晶器 9 的出口处设置有二次冷却装置。

连铸复合成形工艺过程为：外层金属由控温坩埚 7 加热和保温，并注入由结晶器 9 和芯部金属液浇注管 4 构成的铸型中，凝固成外层金属管；芯部金属由控温坩埚 2 加热和保温，通过芯部金属液浇注管 4 浇注到外层金属管中与其熔合并凝固。包覆金属和芯部金属所需的冷却速度由牵引机构的引锭速度、结晶器 9 的冷却强度、控温坩埚 2 和 7、二次冷却装置的冷却强度来控制。

CFC 法的主要特点如下。

1）包覆层在由结晶器和芯部金属液浇注管（型芯）构成的铸型中凝固成形。

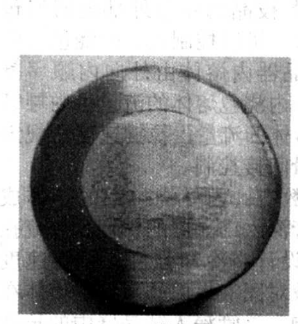
2）包覆层成形后起到芯部金属的结晶器的作用，即芯部金属液通过浇注管直接流入已凝固成形的包覆层中，与包覆层熔合并凝固，可以获得无氧化皮、无夹杂的完全清洁的复合界面，提高包覆材料的质量。

3）外层金属和芯部金属由不同的控温坩埚进行加热和保温，易于有效地进行外层金属和芯部金属凝固速度的调节和控制，保证连铸成形的稳定进行。

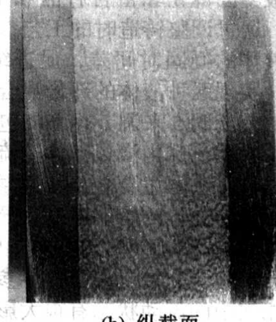
4）通过控制芯部金属液浇注管下端伸入的位置、外层金属固液界面和芯部金属固液界面的位置，可以合理控制外层金属与芯部金属的复合温度，防止在复合界面层出现互熔过大或过少现象。

另一方面，由于充心连铸工艺制备双金属复合材料是一次下拉实现两种金属同时连铸并复合的工艺，增加了工艺参数控制的难度。

实验成形的铜包铝双金属复合棒的横截面和纵截面形貌如图 13.4-16 所示。从图中可以看出，包覆层的厚度均匀，界面结合状态良好。



(a) 横截面



(b) 纵截面

图 13.4-16　铜包铝双金属棒截面形貌

编写：吴春京（中南大学）
谢建新（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

第5章 挤压层状复合材料

1 概述

采用挤压法制备层状复合材料的历史，可以追溯到1879年法国的Borel、德国的Wesslau开发的铅包覆电缆生产工艺。在此基础上发展起来的正向挤压包覆、侧向挤压包覆等方法在当今仍被广泛使用。

挤压复合方法包括正向挤压复合、侧向挤压复合、连续挤压复合、静液挤压复合、多坯料挤压复合等方法。

挤压成形层状复合材料从大的方面分类，可以分为包覆材料和特殊层状复合材料两大类，其中包覆材料又可分为双金属管和实心包覆材料两类。代表性的挤压层状复合材料之实例如图13.5-1所示。

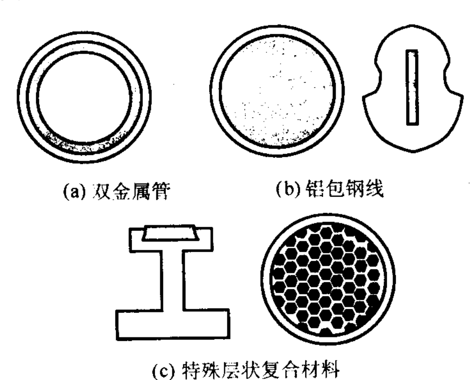


图13.5-1 挤压成形层状复合材料之实例

2 双金属管挤压成形

双金属管是指管壁为双层结构，内层与外层为不同金属或合金的一类管材。双层化的目的是为了使管材同时具有多种机能（如高强度、耐蚀性、导热性与加工性等），以满足管材内外不同介质（流体）的需要。因此，根据使用目的不同，内外层金属的组合也不同。表13.5-1所示为双金属管的种类与用途之实例。

表13.5-1 双金属管的种类及用途之实例

应用领域	双金属管		介质	
	外层	内层	外侧	内侧
氨冷凝器	低碳钢	铜或铜合金	氨	水
氨冷冻器	铜或铜合金	低碳钢	水	氨
石油精炼器	低碳钢	海军黄铜	石油蒸气	海水
	低碳钢	铜	石油	水
石油钻探	普碳钢	耐蚀合金	土	石油
化工用冷凝器	不锈钢	白铜	化学药品	水
发电厂冷凝器	铝黄铜	钛	凝缩水	海水
焦炭冷却器	低碳钢	铜或铜合金	萘	水
水银镇流器	低碳钢	铜或铜合金	水银	水
水泵管道	低碳钢	铜合金	空气或土	水
饮料、药品、食品、塑料等	铝或不锈钢	铜或铜合金	原料	水

双金属管的成形方法主要有挤压法、爆炸法、拉拔法、液压扩管法等。前两种方法为冶金接合法，后两种方法为机械接合法。挤压法主要有复合坯料挤压法与多坯料挤压法。

2.1 复合坯料挤压法

复合坯料挤压法的原理如图13.5-2所示，挤压前将成形内外层用的两个空心坯组装成一个复合坯，然后进行挤压。为了提高界面接合强度，需将内外层坯料的接触界面清洗干净。同时，为了防止坯料加热过程中产生氧化而影响界面的接合，需要在复合坯组装后采用焊接或包套的方法对坯料两端端面上内外层的之间缝隙进行密封。

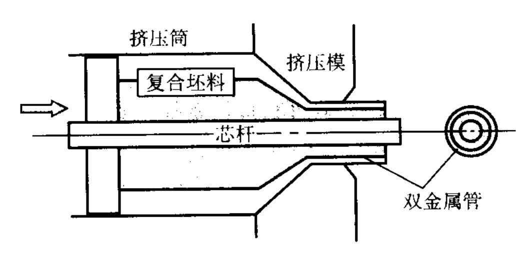


图13.5-2 双金属管复合坯料挤压法示意图

复合坯料挤压法的最大的优点是：挤压时的延伸变形将使界面上产生较大比例的新生表面，同时模孔附近挤压变形区内的高温、高压条件非常有利于界面原子的扩散，从而达到冶金接合（或称金属学接合）。该法的缺点是：①由于挤压时金属流动不均匀，容易造成挤压管材沿长度方向内外层壁厚不均匀，如图13.5-3a所示。因此，现行生产标准对双金属管壁厚均匀性的要求很低，同一层（内层或外层）在制品头部和尾部的壁厚之差允许在50%以内。②如图13.5-3b所示，当内外层坯料的变形抗力相差较大时，容易产生外形波浪、界面呈竹节状甚至较硬层产生破断的现象，因而金属的组合受到很大限制。

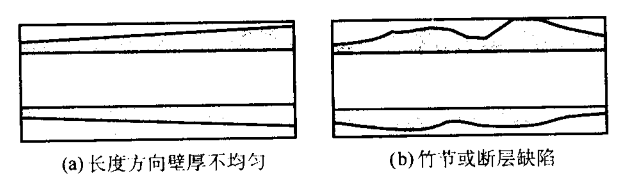


图13.5-3 复合坯料挤压双金属管的常见缺陷

复合坯料挤压双金属管的内外层壁厚不均匀，主要起因于挤压时金属流动不均匀，因而所有改善挤压金属流动均匀性的措施，均有利于改善双金属管的壁厚不均匀性，例如，在良好的润滑状态下挤压、选用合理的挤压比与挤压模角等。

综上所述，控制复合坯料挤压双金属管的质量需要注意如下几个方面的问题：

1）复合坯料的界面干净；

2）尽可能采用较大的挤压比，增大界面的新生面比率，促进冶金接合；

3）内外层材料的变形抗力差尽可能小；

4）采用合适的挤压条件，使挤压时的金属流动尽可能地均匀；

5）采用合适的挤压温度，控制界面上金属间化合物的生成。

2.2 多坯料挤压法

如上所述，常规的复合坯料挤压法成形的双金属管，其内外层壁厚均匀性差，同时由于内外层材料的变形抗力不能相差太大，因而材料的组合受到限制。笔者等人为成形高强度材料空心型材与新型复合材料而开发的多坯料挤压法，能很好地克服常规复合坯料挤压法的缺点，适合于双金属管的成形。

图 13.5-4 为采用多坯料挤压法成形双金属管的实验装置。成形用挤压模采用二层结构，如图 13.5-5 所示。双金属管的成形过程如下。在位于 *OA* 断面上的 2 个挤压筒内装入外层管用坯料，在位于 *OB* 断面上的 2 个挤压筒内装入内层管用坯料。挤压时，*OB* 断面上的 2 个坯料被挤入内层挤压模的焊合腔（图 13.5-5）内焊合，然后通过内层挤压模的模孔流入外层挤压模的焊合腔。在外层模焊合腔内，内层管在保持新生表面无氧化、承受高温和一定压力作用的状态下，被从 *OA* 断面上的 2 个挤压筒内挤入的外层管材料包覆，然后由外层挤压模的模孔流出成为双层管。如上所述，由于内层管是在表面无氧化、承受高温和一定压力作用的状态下与外层管复合成一体的，故可获得良好接合状态的内外层界面。

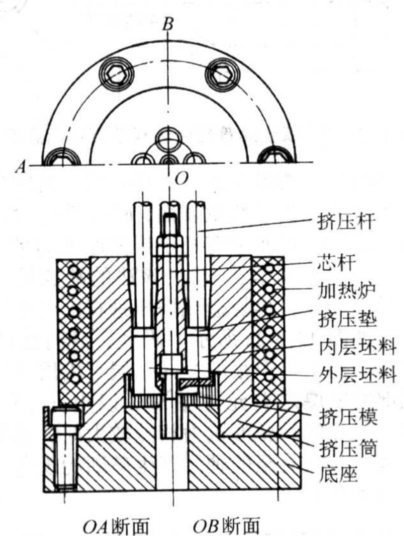


图 13.5-4　双金属管多坯料挤压成形装置

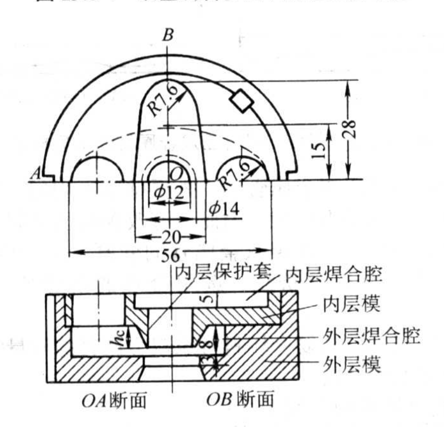


图 13.5-5　双金属管多坯料挤压成形用双层模

图 13.5-6 所示为采用多坯料挤压法成形的纯铝 A1050 与铝合金 A2014 双金属管的外观。其中，内层与外层的挤压比均为 8.7，挤压温度 500℃。检测分析的结果表明，无论是内层强度高于外层或者反之，内外层厚度在制品的长度方向与圆周方向尺寸均匀，这是常规的复合坯料挤压法所无法实现的，也表明采用多坯料挤压法成形双金属管时，内外层材料组合的自由度大。

热挤压状态双金属管内外层界面附近的光学显微组织如图 13.5-7 所示，界面附近无孔洞、空隙或夹杂等缺陷存在，接合状态良好。电子探针显微分析（EPMA）的结果表明，A2014 合金层中的 Cu 元素越过界面向 A1050 纯铝层进行了扩散，扩散层厚度达 10 μm 以上。以上结果证明内外层界面为冶金接合，这种高性能的界面接合是除复合坯料挤压法以外的其他方法（如扩管、拉拔等方法）成形双金属管时所无法实现的。

由上述讨论可知，采用多坯料挤压法成形双金属管具有以下优点：

1）直接采用圆形坯料进行挤压，可以省去制备复合坯料的工序；

2）制品的内外层壁厚尺寸均匀，无竹节、断层、起皮等缺陷产生；

3）内外层界面焊合质量好，达到冶金接合；

4）坯料组合自由度大，即使是材料的变形抗力相差较大的内外层组合也能正常成形。

多坯料挤压法的缺点是，坯料加热、挤压装料等操作以及挤压工模具的结构较常规挤压法复杂。

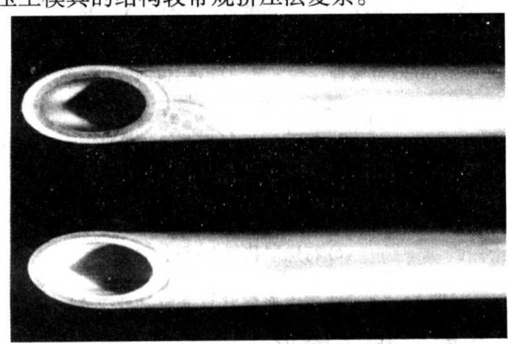


图 13.5-6　A1050/A2014 双金属管外观

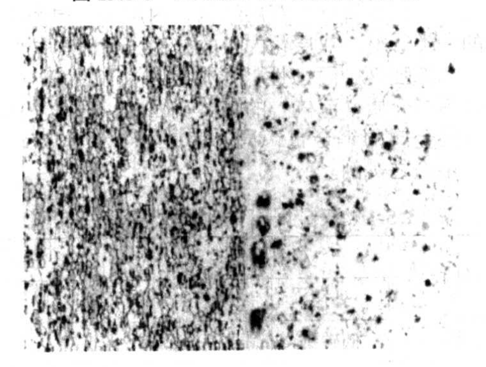


图 13.5-7　A1050/A2014 双金属管界面焊合情况

3　实心包覆材料挤压成形

最为常见的实心包覆材有各种包覆线材，如电线、电缆，高强度导线或耐蚀导线，异型复合导电材料，以及一些特殊用途的包覆材料。

表 13.5-2 为各种实心包覆线材之代表实例，用于导电或电器元件的线材占多数。这一类复合线材的特点是，在利用铜、铝的优良导电、导热性，铝的低密度（$\rho = 2.7\ g/cm^3$）的同时，通过复合赋予线材以特殊的物理性能（如低线胀系数）或高强度、高刚性、耐蚀耐磨性等。表中的装饰用钛芯包覆线主要是为了利用钛的低密度（$\rho = 4.5\ g/cm^3$）、高刚性等优点，而弥补钛的焊接性、电镀性以及伸线（拉拔）加工时表面质量差等缺点。

10　双流连铸梯度复合法

20 世纪 90 年代初，提出了一种以多流浇注连续铸造方式生产合金成分随铸件截面连续梯度变化的结构材料的设想。张卫文等人对双流浇注半连续铸造制备梯度复合材料进行了实验研究，其原理如图 13.4-12 所示。即在传统的连续铸造基础上增加一个内浇包 2 及其导流系统 4，内浇包 2 及外浇包 3 分别容纳不同成分的两种金属液体，流经外浇包的金属液体经出水口后直接进入结晶器 6 中，受激冷而首先凝固成具有一定厚度的薄壳，当内浇包的熔体脱离内导管口时则被凝固薄壳和富含籽晶和熔断枝晶的残余外部金属液包围。通过调整铸造时的工艺参数，可以控制内、外浇包中两种液体的凝固时间差，促进结晶器内熔体由外向内顺序凝固，实现两种液体的部分混合。内浇包熔体的流量由内导管中的节流阀 5 来调节，外浇包熔体的流量由拉锭速度所规定的总物质流和内浇包熔体的流量间接控制。

该方法的主要控制工艺参数有：内外浇包中的熔体成分、内外浇包的熔体温度、导管深入结晶器的长度、节流孔径、结晶器的形状、内导管的设计、冷却强度、拉锭速度等。实验研究结果表明，各参数对固液界面的形状、熔体在液相穴中的流动状态有很大影响。导管深入结晶器中的长度减短，则内浇包中熔体流出导管后与外浇包熔体混合程度增加；节流孔径减小，则外浇包中有足够的熔体量凝固在铸锭外层，使成分梯度变陡；温度降低，凝固坯壳厚度增加，同时温度梯度增加，使顺序凝固趋势加强，导致成分梯度变陡；温度升高虽然可促进顺序凝固，但也增大两种成分的金属液体进行混合的程度。此外，两种金属液体的合金成分、冷却强度和铸造速度对合金成分的分布也有重要影响。

由于两种金属在熔融状态直接接触、混合，因而双流连铸梯度复合法不适合于两种金属易形成金属间化合物的情形。

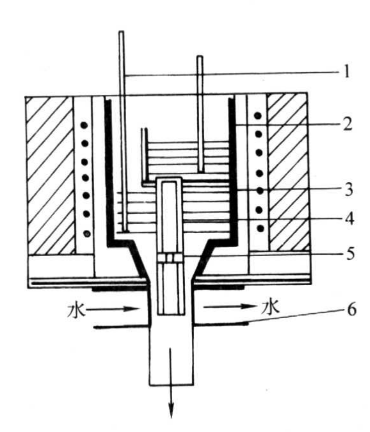


图 13.4-12　双流连铸制备梯度复合材料原理图
1—热电偶；2—内浇包；3—外浇包；4—导管；
5—节流阀；6—结晶器

11　双结晶器连铸复合法

双结晶器连铸双金属复合工艺的原理如图 13.4-13 所示，其基本原理是：沿拉坯方向设置两个同轴的结晶器 4 和 10，芯部金属在上结晶器 4 中凝固，进入下保温坩埚 7 中的外层包覆金属液中，在下结晶器 10 中外层金属凝固并与芯部金属形成冶金结合，实现连铸包覆。

芯材从上结晶器中凝固后进入下保温坩埚前的温度、包覆层金属液的温度、下结晶器的冷却强度、拉坯速度等是实现稳定、有效复合的关键因素。该方法的最大特点是可以实现一次连铸直接成形包覆材料，与常规复合铸造，或采用其他方法进行包覆成形相比，大大缩短工艺流程，简化工艺。但是，由于工艺原理本身的原因，该方法只适合于芯材金属熔点高于或接近于包覆层金属熔点的复合材料成形。

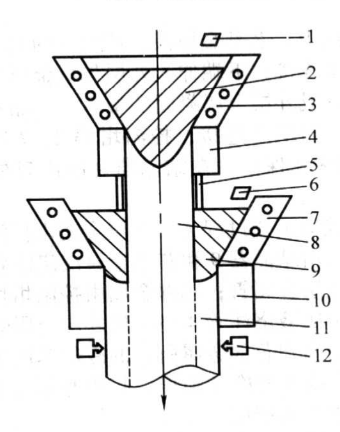


图 13.4-13　双结晶器连铸复合原理图
1，6—测温仪；2—芯部金属；3，7—保温坩埚；4—芯部金属结晶器；5—氧化防护环；8—凝固芯材；9—包覆层金属；
10—包覆层结晶器；11—复合坯；12—二次冷却装置

图 13.4-14 所示为采用双结晶器连铸法制备的铜 - 锌铝合金包覆材料，芯部为铜合金，直径 ϕ20 mm，包覆层为锌铝合金，包覆层厚度 10 mm。

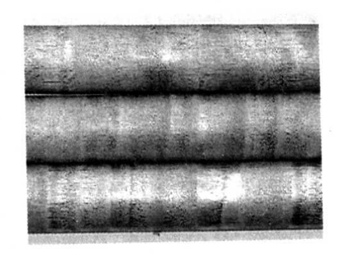


图 13.4-14　铜 - 锌铝合金双金属包覆材料试样

12　充芯连铸法

充芯连铸法（Core Filling Continuous Casting，简称 CFC 法），是一种用于制备高熔点金属包覆低熔点金属的复合材料的新工艺，是在连铸外层金属管壳中充填芯部金属液体并使之凝固，以实现两种金属的复合。CFC 法的基本原理如图 13.4-15 所示。结晶器 9 和芯部金属液浇注管 4 沿引锭方向

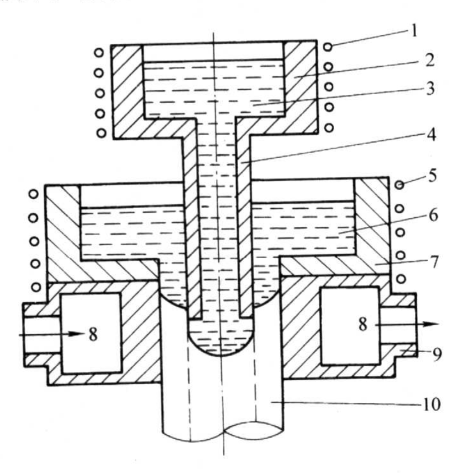


图 13.4-15　充芯连铸包覆成形原理图
1，5—感应加热；2，7—坩埚；3—芯部金属；4—导流管；
6—包覆层金属；8—冷却水；9—结晶器；
10—双金属复合棒

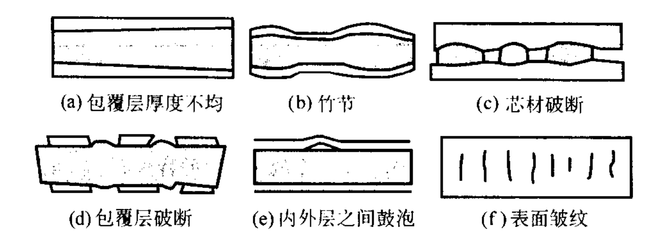


图 13.5-10　包覆材料常见缺陷

为了获得界面接合质量高的包覆材料，与双金属管的复合坯料挤压成形时的情形一样，在确定挤压工艺时，需要注意如下一些问题。

1）保证坯料界面干洁，防止坯料复合后放置过程中或加热过程中产生界面氧化。最好在坯料复合前采用铁丝刷等对复合界面进行清刷，或对界面施以脱脂、酸洗（或碱洗）处理，并尽量减短坯料复合后的放置时间。

2）采用较大的挤压比，保证界面在变形过程中产生足够的新生面。在热挤压条件下，对于接合性能好的金属组合，挤压比在2以上的变形程度即可获得满意的接合强度；而对于接合性能较差的金属组合，则应尽可能采用较大的挤压比（4～5以上）。在冷挤压条件下，要获得较高的界面接合强度，一般需要挤压比达到5～7以上，而要获得冶金接合，则需要挤压比达到10～20以上的变形程度。对于使用性能允许的材料，可以采用适当的热处理以提高冷挤压制品的界面接合质量。

3）控制挤压温度以防止在界面上形成金属间化合物。例如，钛包铜复合材料挤压时，当挤压温度低于700℃时，界面化合物层非常薄；而当挤压温度高于800℃时，界面化合物层厚度迅速增加，严重影响界面的接合质量。当内外层材料在热挤压温度下容易形成化合物，可以考虑在内外层金属之间加入过渡层金属箔，以提高界面接合质量。例如，对于上述的钛/铜复合材料，以及铁系复合材料可加Ni或Ni合金箔。

4）对于虽不易形成化合物，但接合性能较差的金属组合，也可以在复合界面之间添加有利于提高接合强度的过渡金属层。

3.2　静液挤压法

静液挤压时，由挤压轴施加的挤压力通过黏性介质作用到坯料上而实现挤压，如图13.5-11所示。由于坯料与挤压筒壁、坯料与挤压垫片之间填充有黏性介质而不产生直接接触，且坯料与挤压模之间的润滑状态良好，从而大大改善了金属流动的均匀性。因此，采用静液挤压法有利于克服常规的正向挤压法成形复合材料时容易产生的各种挤压缺陷，尤其是沿制品长度方向包覆层厚度不均匀的问题。由于复合是在高压、芯材与包覆层同时产生塑性变形的条件下进行的，可以获得高质量的复合界面。此外，与常规的挤压方法相比，静液挤压可以在室温或较低的温度下实现大变形挤压，因而适合于在高温下容易形成金属间化合物的复合材料的成形。

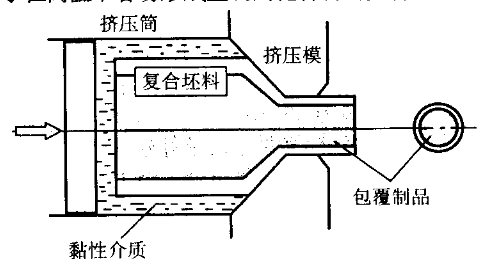


图 13.5-11　静液挤压包覆材料示意图

由于上述特点，静液挤压广泛应用于各种精密电子器件用复合导线、耐蚀性复合导线、复合电极等断面形状较为简单的实心材料的成形，如图13.5-8a所示的各种铜包铝异型复合材料，表13.5-2所示的铜包Fe－Ni合金线、铜包钢复合线等。对复合层厚度的均匀性以及复合界面的接合强度要求较高的包覆材料，大多采用静液挤压的方法进行成形。

静液挤压包覆时获得无缺陷制品（简称健全制品）的条件与包覆率、挤压比、挤压温度下芯材与包覆材的变形抗力比、模角、界面摩擦因数等密切相关。图13.5-12为健全制品挤压成形条件范围的理论计算与实验结果的比较。由图可知，上限挤压比随断面包覆率变化而变化。模面上的剪切摩擦因数 m_d、模角 α 对健全制品挤压条件范围有较大影响。当包覆材料的变形抗力大于芯材的变形抗力（外硬内软）时，m_d 较小时健全制品挤压条件范围增大，尤其是在包覆率较小时，这一影响更为显著；而当包覆材料的变形抗力小于芯材的变形抗力（外软内硬）时，m_d 较大时健全制品挤压条件范围增大。其原因可以认为是，m_d 的变化将导致挤压时金属变形抗力的变化（更准确地说是流动应力的变化），因而有利于包覆材料与芯材变形抗力差减少的模面摩擦作用，有利于增大健全制品挤压条件范围。但提高模面摩擦因数将导致挤压压力上升，因而对于外软内硬的金属组合，宜通过改变模角 α 来改善挤压成形性能。理论分析的结果表明，对于外软内硬的金属组合，模角较小时，健全制品挤压条件范围增大。此外，一般地复合坯料界面上的剪断摩擦因数 m_i 越高，越有利于包覆材料的成形。

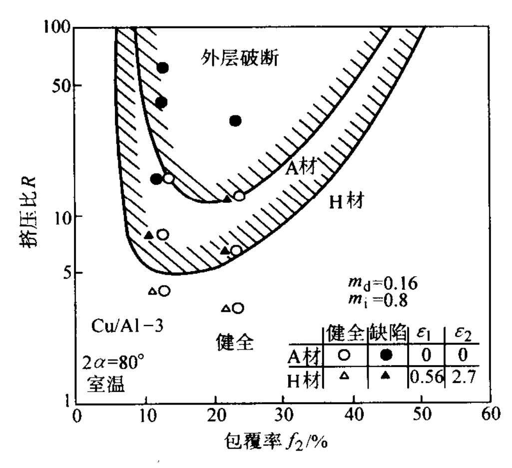


图 13.5-12　铜包铝健全挤压成形范围

静液挤压工艺因金属组合、包覆率、制品尺寸与断面形状等的不同而异。铜包铝的静液挤压工艺之一例为：复合锭坯的外径为170 mm（其中，铜包覆层的断面积比例为10%～15%），挤压在室温下进行（高温下挤压铜与铝容易发生反应），挤压制品为直径9～50 mm的圆棒或(20～100) m×(5～12) mm的矩形断面。化工、电镀工业上用作电极的钛包覆铜棒的成形工艺过程如图13.5-13所示，其中静液挤压温度在650～700℃之间，挤压复合棒的界面接合强度可达120～150 MPa。

静液挤压法成形包覆材料的主要缺点是，生产效率低，成本高，不适合于复杂断面形状材料的包覆。这主要是由于坯料的制备复杂、一支坯料的挤压周期长（非挤压时间长）、成材率低、挤压初期高压液体的密封困难等原因所致。虽然与常规的正向挤压法相比，静液挤压时金属流动的均匀性较好，因而制品长度方向上包覆比的均匀性等大大提高，但包覆比不均匀性仍有一定程度的存在。当挤压温度较高时，异

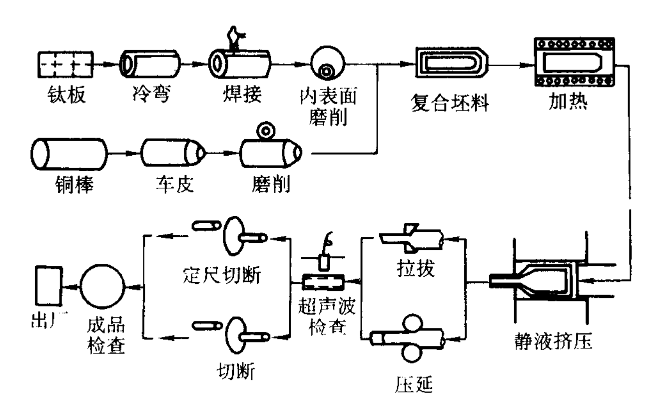


图 13.5-13　钛包覆铜棒的挤压成形工艺过程

种金属之间仍容易生成脆性化合物，对金属的组合以及挤压后复合材料的性能均有较大影响。此外，与常规的正向挤压法一样，所定挤压温度下芯材与包覆材的变形抗力不能相差太大，否则容易产生波浪、竹节、芯材或包覆层破断等缺陷。

3.3　连续挤压法

连续挤压包覆成形的基本原理如图 13.5-14 所示，适合于芯材无变形的连续包覆成形，如用作架空高压线的铝包钢线和图 13.5-8b 所示的电车输电导线等。该法依靠槽轮的摩擦将原料铝杆连续咬入，可以实现连续和较高速度的包覆。为了实现薄层包覆（即低包覆率），需要在出口侧对包覆线材施加张力。除如图所示的单轮单槽方式（只有一槽的单轮方式）外，还有单轮双槽、双轮双槽等方式，但其基本的成形原理与单轮单槽相同。

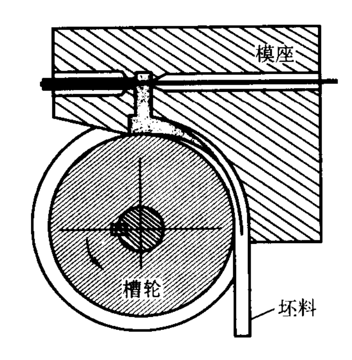


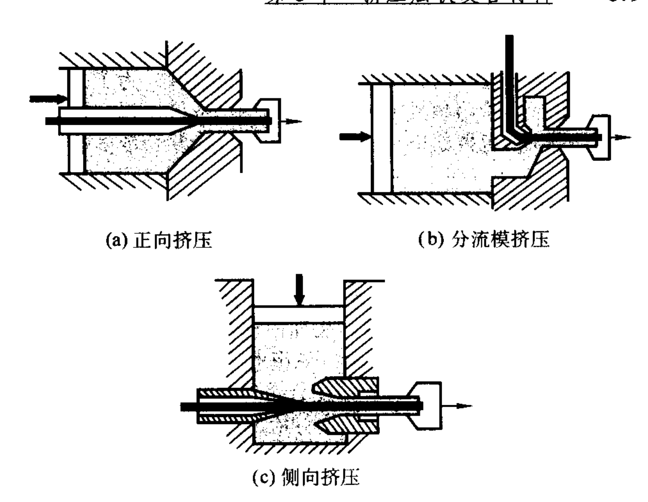
图 13.5-14　连续挤压包覆法

虽然连续挤压复合时包覆材料的送入方式与常规的挤压方法不同，但在实现包覆成形过程中，金属的流动特点与侧向挤压包覆法基本相同，模具配置与设计应考虑的主要问题也相同（参见图 13.5-15c）。

3.4　带张力挤压法

这是一种在挤压机的前方对包覆制品施加张力，以实现低包覆率（包覆层厚度很小）的挤压法，通常用于在成形温度下芯材的强度远远高于包覆材料的强度这样一类包覆制品的成形。带张力挤压法包括普通正向挤压、分流模挤压、侧向挤压等三种主要形式，如图 13.5-15 所示。图 13.5-15a、图 13.5-15b 均为正向挤压法，只需对工模具进行适当的改造即可在一般的正向挤压机上实现成形，但挤压操作性欠佳；图 13.5-15c 为侧向挤压法，辅助设备的可配置性与挤压操作性好，但对金属流动、变形区压力分布的控制要求较高。

带张力挤压法具有如下特点。



(a) 正向挤压　(b) 分流模挤压　(c) 侧向挤压

图 13.5-15　带张力挤压法示意图

1）随着挤压比的增加（包覆层厚度的减小），挤压所需压力上升；而随着前方张力的增加，挤压所需压力迅速下降，包覆层的最大挤压比很快上升，包覆层的厚度可薄到 0.1 mm 以下。

2）该方法非常适合于铝包钢导线以及耐蚀钢线（例如露天条件下使用的钢丝网，铝包覆层在 0.1 mm 以下）的成形，且钢线的强度、材质、尺寸以及铝包覆层的厚度适用范围宽。也可适用于断面形状较为简单的异型线包覆。

3）制品芯材无偏心，包覆层沿周向和长度方向厚度均匀。

图 13.5-16 为利用带张力普通正挤压法（图 13.5-15a）的实际铝包钢导线生产线示意图。其中，钢线的清洗有扒皮模扒皮、钢丝刷除氧化皮等方法；前处理主要包括脱脂、风干、吹净等工艺。根据需要，挤压复合的包覆线材还可采用流体润滑模拉拔法进行后续加工。

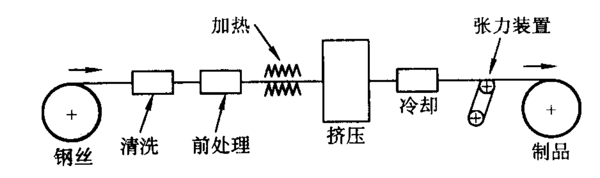


图 13.5-16　铝包钢线带张力挤压生产线示意图

4　特殊包覆材料挤压成形

4.1　低温超导复合线材

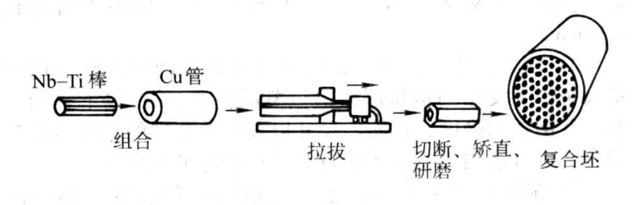
前节所讨论的实心包覆材料的一个共同特点是芯材是单一的，或称单芯包覆材料。采用挤压成形的方法还可以制备多芯包覆材料，其中最为典型的挤压多芯包覆材料是低温超导复合线材，一般为由几百乃至上千根直径为十几至数十微米超导纤维复合在一起而成。

超导材料基本上可以分为金属系与氧化物系两大类，前者为低温超导材料，后者为高温超导材料。目前，已在较广范围获得实用的低温超导材料有 Nb－Ti 合金（发现于 1957 年，临界温度 9.2 K、4.2 K 下临界磁场 12T）、Nb_3Sn 化合物（发现于 1954 年，临界温度 18 K、4.2 K 下临界磁场 22.5T）以及与 Nb_3Sn 为同一类型的 $(Nb-Ti)_3Sn$ 等。这些超导材料的主要特点是加工性能好，可加工成长尺寸线材或线卷，且性能稳定。

由于电场、磁场的作用致使超导导体移动而产生的摩擦热，电流与磁场分布变化所引起的超导导线发热，均有可能引起超导状态的破坏而成为常导体。为了防止这种现象的产

生，需要采用电阻小、热传导性能良好的铜或铝进行包覆，以便在有局部发热时，其热量能被迅速逸散掉。为了确保上述散热效果，希望超导导体本身成为细小纤维，每一根纤维均能用铜或铝包覆起来，然后再将包覆纤维复合成多芯复合导线。

Nb－Ti多芯复合线的加工工艺过程如图13.5-17所示。首先将电弧炉熔制的Ni－Ti铸坯挤压或轧制成圆棒状，对表面进行研磨、清洗后插入经过清洗的铜管内进行拉拔成形，制得六角形的Cu包覆Ni－Ti复合棒。然后将复合棒切断成一定尺寸长度，经矫直、表面研磨与清洗加工后，以紧密堆积方式排列于Cu圆筒内，采用电子束焊接法将两端封闭，制成复合挤压坯。最大的复合挤压坯可达外径400 mm，长1 000 mm，质量400 kg。采用静液挤压法将复合坯挤压成直径为50～80 mm的多心复合棒。为了尽可能地抑制Cu与Ti之间的反应，挤压温度一般选择在600℃以下。挤压多芯复合棒经反复拉拔伸线、退火处理拉制成所需断面尺寸的线材。图13.5-18所示为Cu与Nb－Ti复合超导线材的断面形状，图中白色部分为纯铜。网状背景为圆断面内灰色部分的局部放大形貌。



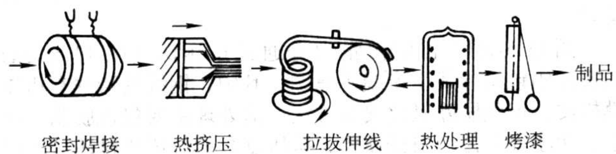


图13.5-17　Ni－Ti低温超导线材的成形工艺

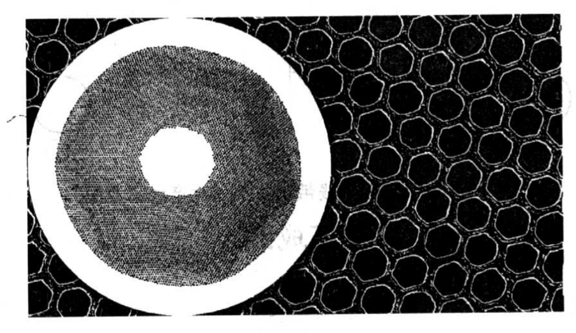


图13.5-18　Ni－Ti低温超导线材的断面

如前所述，用铜或铝包覆的主要目的是为了获得稳定的超电导效果，目前实用Nb－Ti超导线材中，以铜作稳定包覆材料的占绝大多数。尽管铝在常温下的导电、导热性能比铜差，而在超低温条件（液氦）下，高纯度铝的导电率比高纯度铜要高出30%以上。因此，如采用纯铝作稳定包覆材料，其效果优于纯铜，且有利于减小超导线材的质量。但铝的强度低于铜，且Al与Nb－Ti复合时的成形性能比Cu与Nb－Ti复合时差。为了利用高纯铝在超低温条件下的稳定（散热）效果，可以采用带张力包覆挤压等方法，将铜包覆超导线材再包覆一层高纯铝。

超导线材主要用于超高强度磁场发生器、核磁共振成像系统、磁悬浮、电力输送与蓄能、各种功能器件与装备等方面。

4.2　其他层状复合材料

利用分流模挤压技术，除可以成形包覆线材（图13.5-15b）外，还可以成形一些特殊用途的层状金属复合材料。图13.5-19所示为钢丝增强6063铝合金管的分流模挤压复合法示意图，钢丝通过分流模的分流桥进入模芯附近，与铝合金管复合成一体从模孔挤出。其主要工艺要点为：钢丝在进入分流模之前需要进行矫直、清洗、干燥和预热，挤压温度控制在450～550℃的范围内。将12根直径2 mm的硬钢线呈对称排列复合到外径60.8 mm、壁厚2.2 mm的6063合金管中，可得到比常规的6063铝合金管抗拉强度、抗弯强度、压缩失稳强度提高45%～50%以上的复合管，而其单重仅增加不到15%。

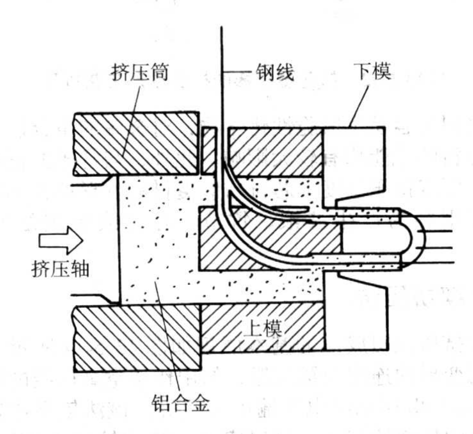


图13.5-19　钢丝增强6063合金管的挤压复合

对于车间行车、电车的滑接输电线，既要求良好的导电性，又要求很高的耐磨性。采用铝作滑接输电导体时，具有导电性能好、质量小的优点，但又有耐磨性、悬架刚性差等缺点。悬架刚性差还会严重影响高速电车的运行稳定性。为此，可以将输电导体设计成铝－钢复合体，例如，对于断面为工字型的铝质输电导体，可在上顶面复合一层不锈钢带，既可大大提高其与导电弓之间的耐磨性，还可提高其悬架刚性。图13.5-20a为这一类刚性滑接复合导线的分流模挤压成形示意图。挤压时钢带通过分流桥进入模芯，然后在焊合腔内与铝合金压合，从模孔挤出。为了改善金属的流动、利于模具设计、提高压接效果，通常采用一次成形2根复合导体的方式。图13.5-20b为典型的高刚性滑接复合导线断面形状，20世纪70年代以来已在国外获得实际应用。

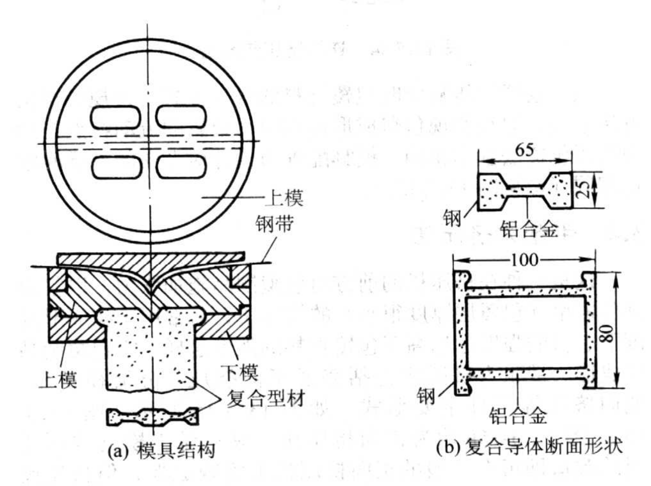


图13.5-20　刚性滑接复合导线的挤压复合

编写：谢建新（中南大学）
审稿：赵慕岳（中南大学）

参考文献

1 郑远谋. 爆炸焊接和金属复合材料及其工程应用. 长沙: 中南大学出版社, 2002

2 郑远谋. 爆炸焊接条件下金属中一种新的塑性变形方式. 中国有色金属学报, 1998, 8 (专辑 1): 239~243

3 郑远谋. 爆炸焊接在过渡接头中的应用. 钢铁研究, 1999, 27 (6): 52~56

4 冯朝跃. 双金属锤头的生产及应用. 铸造, 2000, 49 (9): 561~562

5 吴振卿, 卢广玺. 高铬铸件——铸钢双金属复合锤头的研制. 铸造设备研究, 2000, (5): 18~19, 26

6 宋润滨, 叶路. 双金属铸造保险柜材料的研究. 哈尔滨理工大学学报, 1999, 4 (3): 89~91

7 李济玉. 高速线材轧机预精轧机架辊环的研制与应用. 轧钢, 1991, (5): 13~15

8 王双喜, 李俊寿, 李淑华. Al_2O_3 陶瓷内衬复合铸铁管的研制. 铸造, 1998, (7): 27~29

9 陈金城. 铸造手册: 第六卷, 特种铸造. 北京: 机械工业出版社, 1994

10 费铸铭, 胡文彬, 张国定, 屈李红. 铝基复合材料镶嵌铸造工艺. 中国有色金属学报, 1996, 6 (4): 78~82

11 王超, 沈卫东, 单恩长. 镶铸工艺在生产中的应用. 铸造技术, 2003, 24 (5): 387~390

12 E Takeuchi, M Zene. Novel Continuous Casting Progress for Clad Steel Slabs with Level dc Magnetic Field. Iron Making and Steel Making, 1997, 24 (3): 257

13 吴春京, 杨国明, 黄永溪等. 电渣工艺复合轧辊制造装置数值模拟辅助设计. 钢铁, 1999, 34 (4): 61~64

14 Medovar B I, Medorar L B, Chemets A V. Electroslag Surfacing by Liquid Metal—A New Way for HSS Rolls Manufacturing. 38th MWSP CONF. PRCOSISS 1997, (34): 83~87

15 Pleschiutschnigg F P, Hagen I V, Gammal T EI, et al. Stahl und Eisen, 1994, 114 (2): 47

16 许中波, 朱志远, 王万军等. 反向凝固复合不锈钢带厚度数值计算. 钢铁研究学报, 1999, 11 (1): 12~15

17 R menge, E gross, G hunal. Observation on the drawing of composite wires. Wire, 1992, 42 (6): 517~522

18 谢建新, 吴春京, 周成, 王自东. 一种包覆材料一次铸造连续成形设备与工艺. 中国发明专利, 专利号 ZL01109076. 6, 2003. 9. 3

19 谢建新, 刘静安. 金属挤压理论与技术. 北京: 冶金工业出版社, 2001

20 日本塑性加工学会编. 材料－高机能化材料への挑战－. 东京: コロナ社, 1994

21 未踏科学技术协会, 倾斜机能材料研究会编. 倾斜机能材料. 东京: 工业调査会, 1993

22 谢建新, 陈京平, 刘慧男. 北京科技大学学报, 1997, 19 (6): 590~594

23 日本塑性加工学会编. 板压延—世界をリードする压延技术—. 北京: コロナ社, 1993

24 美国金属学会主编. 金属手册. 第九版: 第六卷, 焊接、硬钎焊、软钎焊. 北京: 机械工业出版社, 1994

25 谢建新. 多素材押出し法にする中空品の成形加工に关する研究. 日本仙台: 东北大学博士学位论文, 1991

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第5卷 有色金属材料工程（下）

第 14 篇

有色金属新材料

主 编 石力开 左铁镛

编 写 袁冠森 胡子龙 于敦波 阚素荣 卢世刚
刘明义 熊玉华 吴腊英 简旭宇 刘晓鹏
杨 剑 朱 磊 傅钟臻 王新林 祝景汉
樊建中 李世琼 朱 明 张济山

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 超导材料

1 发展概况

1911年，荷兰物理学家H. 开默林-昂内斯（Kamerligh Onnes）在测量研究水银的低温电阻时，发现在某一极低温度（4.2 K，-269℃）时，水银的电阻突然消失；他将这个转变温度称为临界温度，用 T_c 表示，并把这种电阻突然消失为零的现象称为超导电现象。

1933年，W. 迈斯纳（Meissner）和R. 奥森菲尔德（Ochsenfeld）发现当物质处于超导态时，外磁场不能进入（穿透）超导体内部，称为超导体的“完全抗磁性”（迈斯纳效应）。研究证实：“超导电性”和“完全抗磁性”是超导电物质必备的两个基本特征。

进一步研究发现，表征超导体除了超导临界转变温度 T_c 外，还有临界磁场强度 H_c 和临界电流密度 J_c 两个基本参数，三个参数互为变量。

从1911年到1980年，被发现的超导体已有数千种。超导体的转变温度到1973年以每年平均提高0.3 K的速度缓慢提升。超导材料的构成，也由简单的一元到二元系、三元系以至复杂多元系。1911～1932年，除水银外，发现了铅、锡、铟、钽、铌和钛等多种金属元素超导体。1932～1953年，发现了许多合金超导体，以及氯化钠结构的过渡金属碳化物和氮化物超导体。1953～1973年发现了A15型化合物超导体，超导临界转变温度 T_c 有了较大提高，如 V_3Si 和 Nb_3Sn 的 T_c 达到了17 K，而 Nb_3Ge 的 T_c 则达到了23.2 K的高点。

在提高超导体的 T_c 同时，超导材料工程科学技术不断发展。合金设计、非平衡条件下亚稳相材料的生成等等，促进了超导材料的实用化进程。可供实用的超导材料起初是Nb-Zr两元合金，随后发现Nb-Ti两元合金的综合性能更佳。1970年前后，在采用化学气相沉积（CVD）法工艺，制造出超导电性更好的 Nb_3Sn 化合物超导带材后，又成功发展了青铜法工艺技术制造 Nb_3Sn 和 V_3Ga 化合物多芯超导线材。

实用超导材料的发展，推动了超导电性应用技术的研究和开发，首先在稳态强磁场领域。由于超导体的零电阻带来的无焦耳热损耗特性，以及在强磁场中实用超导材料仍能承载很高超导电流密度的能力，例如：在8～15 T强磁场下，材料的临界电流密度（J_c）超过 10^5 A/cm^2，因此超导磁体已成为超导体在强电应用中数量最多和最有成效的领域。1960年开始做成一个不用铁芯，就可产生0.4 T磁场的螺旋管线圈，这推动超导线圈成为在实验室研究中产生强磁场的常用工具。20世纪70年代末在美国费米国家实验室（FNL）建设的、直径达2公里的Tevatron环形超导加速器，以及自那个年代以后在医疗诊断领域广为应用的超导磁共振成像（MRI）装置，都是超导在强磁领域应用的最好例证。

超导发展史中另一个重大发现是1962年B.D. 约瑟夫森（Josephson）从理论上预言了超导隧道效应（后称约瑟夫森效应）的存在，1963年这个现象得到了实验证实，1964年在具有两个隧道结的超导环上首次观察到了量子干涉效应。这一发现，一方面加深了对超导电性宏观量子现象的认识；另一方面也推进超导电技术应用由强电强磁领域开始向电子学弱电领域发展。用约瑟夫森超导结做成的超导量子干涉器件（SQUID）可应用于许多精密测量，达到极高的分辨能力。许多国家利用超导约瑟夫森效应作为监视一些物理量的单位基准。

中国从1964年开始研制NbZr和NbTi超导材料，当时以中国科学院物理研究所和冶金工业部有色金属研究院为主，前者着重于材料基础理论研究，后者以材料试制生产为主。1970年前后国内开始气相沉积和扩散法 Nb_3Sn 超导带材以及多芯NbTi复合超导线材研制；1972年开始研究 V_3Ga 和高性能超导材料 Nb_3Ge，Nb_3（AlGe）和PbMoS等。那时国内超导材料的研究开发单位在冶金系统也有蓬勃发展，包括：有色金属研究院（现北京有色金属研究总院）、宝鸡有色金属研究所（现西北有色金属研究院）、长沙矿冶研究所（现长沙矿冶研究院）、上海有色金属研究所、宁夏有色金属研究所、本溪有色冶金研究所和北京有色冶金研究所等，先后完成了NbTi，Nb_3Sn 和 V_3Ga 等超导材料的试制工作，建立了超导材料生产车间，以及相应的液氦生产和低温超导性能测试实验室，满足了全国超导技术开发应用的需求，包括中小超导磁体、超导发电机、船用单极电机、超导磁分离、磁流体发电、高能加速器和受控聚变等强电应用研究。

以上讨论的超导体 T_c 都在25 K以下，化合物超导体 Nb_3Ge 在1986年以前保持了超导临界温度的最高纪录：T_c = 23.2 K。因此所有以上超导材料，都是在深低温液氦4.2 K下运行使用，故又统称它们为“低温超导”。

低温超导的应用受到冷源液氦的很多制约：氦气资源稀少，氦液化技术和装置复杂；另外液氦的汽化潜热小，在相同的热载荷下，比液氮挥发快60多倍。这样，低温超导技术的应用受到运行复杂、费用昂贵等困扰，人们称这为超导电技术应用中的“温度壁垒”。

无疑，全世界都期待能找到有更高超导临界温度（T_c）的新材料。但在液氮温度（77 K）或室温下是否存在超导电性，这在理论和实验上都还有待探索。

1986年4月在瑞士苏黎世IBM的科学家J.G. 贝德诺尔茨（Bednorz）和K.A. 米勒（Muller）发表一篇题为“在钡—镧—铜—氧系统中可能存在高临界温度超导性”的论文，说这种氧化物的超导转变临界温度（T_c）可能达到35 K。这一信息使国际上研究提高超导体临界温度的形势骤变，给正受“低温壁垒”困扰的超导技术带来了新的转机。一场世界范围的探索“高温超导”的热潮在当时席卷全球！研究队伍迅速扩大，新的发现层出不穷，超导体临界温度（T_c）的记录一再被刷新，各国各界对其关注程度在世界科学史上实属罕见。

1986年9月，Bednorz和Muller以及日本东京大学Ushida等在实验室中测得Ba-La-Cu-O中存在“抗磁性”，从而肯定该氧化物确实存在“正常/超导”转变，是一种完全新型的超导体。

1987年2月15日，美国朱经武等新合成的超导体 $T_{c(on\ set)}$ = 98 K，超过了液氮温度（77 K），开创了液氮温区超导体的新时代。

1987年2月24日，中国科学院物理研究所公布合成了Ba-Y-Cu-O四元氧化物超导体，$T_{c(on\ set)}$ = 100 K，首次公布了一个重要的新高温超导体系列——钇系氧化物超导体的组成。

1987年法国Michel发现氧化物Bi-Sr-Cu-O铋系超导体；随后日本Maeda通过掺钙，获 T_c = 110 K的第二个重要

系列 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导材料。

1988年美国盛正直又发现氧化物超导体中第三个重要系列：Tl-Ba-Ca-Cu-O 铊系超导体，T_c 提高到 125 K。

至此，在短短的两年多时间里，一场旨在追求更高临界温度超导体的竞赛，已经取得丰硕成果。

1993年初，俄罗斯报道了 $T_c > 130$ K 的 Hg-Ba-Ca-Cu-O 新氧化物高温超导体，随后证实汞系超导体在高压下 T_c 可达 160 K，是迄今为止的最高 T_c 记录。

还有两个新的非铜氧化合物超导体需要提及：

其一是在20个世纪90年代发现，当足球状 C_{60} 结构渗入碱金属元素时，在特定成分形成富勒烯（Fullerene）化合物 M_xC_{60} 超导体，最佳的 $RbCs_2C_{60}$ 化合物 T_c 已达到 33 K。

其二是2001年1月发现的二元金属间化合物 MgB_2 超导体，T_c 达到 39 K，成分简单，易于加工成形。

国际电工委员会（IEC）制定的国际标准（IEC60050—815），定义超导临界温度高于 25 K 的超导体为"高温超导体"。现在选作实用的铜氧化合物高温超导体其 T_c 均高于 77 K，都可在液氮（77 K）中运行。

在这场世界性的"高温超导体"竞赛中，我国科学工作者取得了很好的成绩，使中国一直居于世界超导大国之列；而中国科学院、高等院校和中国有色金属工业总公司（源自原冶金工业部）是中国高温超导研究开发的三大支柱。

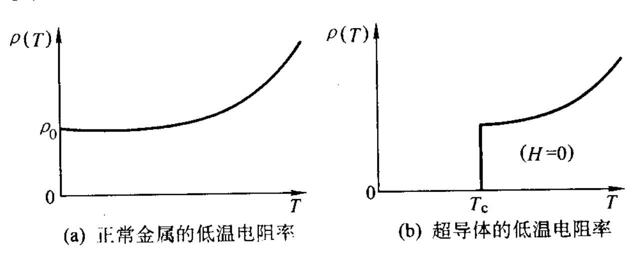
高温超导体的主要系列，均属多组元铜氧化物陶瓷材料，呈脆性；在晶体结构和物理性质方面表现出明显的二维特性。因此材料性能和成材工艺的研究，比低温超导体要复杂、困难得多。但是随着凝聚态物理学和材料工程科学的发展，现在已经看到了高温超导材料和应用技术研究的许多成果：若干种高温超导材料已经产业化，高温输电电缆、高温超导磁体、高温超导磁浮车、超导电机、移动通讯基站用高温超导微波接收机前端和高温超导 SQUID 探测仪等应用实验已见初效。这一切预示在21世纪的超导科学技术将会有令世人震惊的新进展！

2 原理、定义和常用参数

超导材料（superconducting materials）：指在一定条件下，具有直流电阻为零和完全抗磁性的材料；一定条件是指适当的温度、磁场强度和电流密度。

2.1 主要特性

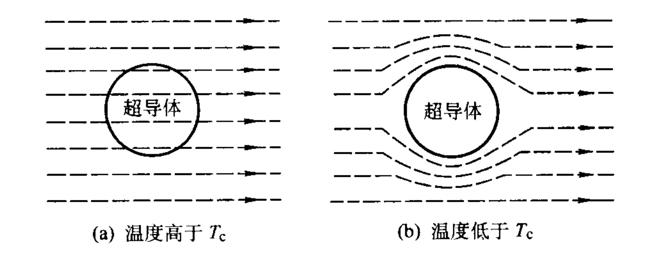
1）零电阻性　超导现象是以零电阻为特征的。确切地说，材料在超导态时其直流电阻为零，能够无损耗地传输电能。图14.1-1a表示正常金属的低温电阻率，图14.1-1b表示超导体的低温电阻率，T_c 称超导转变温度；超导材料在温度高于 T_c 时，与常导材料一样处于常导态（非超导态，或称正常态），当温度低于 T_c 时则为超导态。超导材料从正常态到超导态的转变是一种相变；超导态是物质的一种新的状态，它只依赖于状态参量，如温度。



(a) 正常金属的低温电阻率　(b) 超导体的低温电阻率

图 14.1-1

2）完全抗磁性（迈斯纳效应）　超导体不是经典意义上的"理想导电体"。外加磁场即使很小，将超导体冷却到 T_c 以下的温度时，外磁场的磁力线都会从超导体内被排斥出来，磁力线不能进入超导体内，超导体内的磁通为零。图14.1-2表示当超导体的温度高于 T_c 处于正常态（非超导）时，外磁场进入超导体内（图14.1-2a）；而当温度低于 T_c 处于超导态时，外磁场则被排出至超导体外（图14.1-2b）。这种完全抗磁性称为迈斯纳效应。



(a) 温度高于 T_c　(b) 温度低于 T_c

图 14.1-2

3）约瑟夫森效应（超导电子隧道效应）　人们早先知道，当两块金属片之间有一薄层（1～10 nm）氧化物等绝缘阻挡层时，电子仍有一定的概率从一块金属片穿过阻挡层进入另一金属片，这种现象称为"隧道效应"；量子力学证实"隧道效应"是物质波动性的结果。1962年，约瑟夫森（B.D.Josephson）提出在超导体中的超流电子对也能和正常电子一样，穿过氧化物阻挡层，产生隧道效应；即当两块超导体之间没有电位差时，也会通过一个零电压的直流电流，这称为直流约瑟夫森效应。将阻挡层两边的超导体相互耦合就组成一个隧道结。实验证明，约瑟夫森隧道结还具有吸收和发射电磁波的现象，称为交流约瑟夫森效应。利用约瑟夫森隧道效应，可做成非常灵敏的磁强计和红外探测器等精密测量仪器。

2.2 评价材料超导电性的三个基本临界参量

1）临界温度（T_c）　在电流和外磁场为零的条件下，超导材料出现超导电性的最高温度，称为该超导材料的临界温度（T_c）。

2）临界磁场强度（H_c）　置于外磁场中的超导体，当外磁场大于一定值时，材料就失去超导电性，回复到正常态。这种使超导体从超导态回复到正常态转变的磁场称为临界磁场（H_c）。

3）临界电流（I_c）　除了磁场能破坏超导电性外，在超导材料中通过太大的电流，也会使材料从超导态向正常态转变，产生电阻。可流过超导材料而未产生电阻的最大电流称为该超导材料的临界电流（I_c）；通过超导材料单位截面积所承载的临界电流称为临界电流密度（J_c）。

这三个临界参数互为变量。以元素超导体为例，它的临界磁场 H_c 与温度 T 的关系是：

$$H_c(T) = H_c(0)\{1 - [T/T_c(0)]^2\}$$

式中，$H_c(0)$是温度为零时的临界磁场；$T_c(0)$ 是磁场为零时的临界温度。

从工程上考虑，只有当上述三个临界参量都高时，超导体才有实用价值。图14.1-3表示有实用价值的几种低温超导材料的电流密度（J）、磁场（H_{c2}）和温度（T）的三元相图，在临界曲面内侧是超导态区域，外侧则是超导材料的正常态区域。

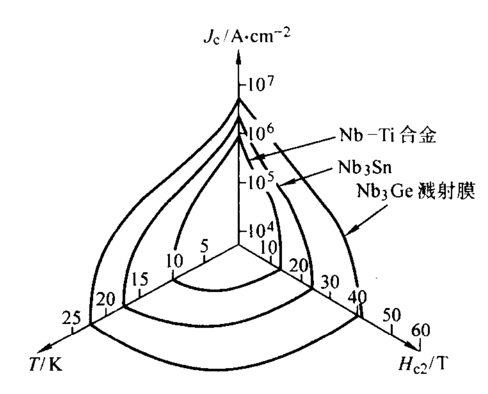


图 14.1-3 几种实用低温超导材料的电流密度（J_c），磁场（H_{c2}）和温度（T）的相图

2.3 超导体的磁化特性

超导体的磁化曲线，即其磁化强度（M）与外磁场（B_a）的关系，示于图 14.1-4。

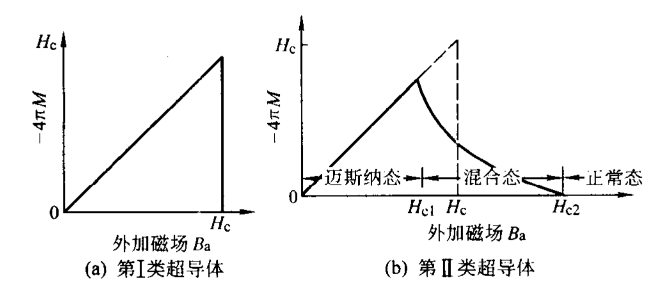


图 14.1-4 超导体的磁化曲线：磁化强度 M 与外加磁场 B_a 的关系

早期发现的纯元素超导体其临界磁场 H_c 很低，而且当外磁场小于 H_c 时呈完全抗磁性（迈斯纳态），称这类超导材料为第Ⅰ类超导体（图 14.1-4a）。后来发现的金属元素铌和钒，以及各种合金和化合物超导体，都有两个临界磁场 H_{c1} 和 H_{c2}，H_{c1} 很低，而 H_{c2} 可以很高，称这类超导材料为第Ⅱ类超导体（图 14.1-4b）。第Ⅱ类超导体在外磁场小于 H_{c1} 时呈完全抗磁性（迈斯纳态）；而当外磁场介于 H_{c1} 和 H_{c2} 之间时，超导体的完全抗磁性突然改变，有一部分磁通量进入，超导体内的磁场不为零，但仍能无阻传输直流电流，称为混合态。迈斯纳态和混合态都属超导态。只有当外磁场大于 H_{c2} 时，才失去超导性转为正常态。

第Ⅰ类超导体的临界磁场 H_c 很低，典型值为 100 Gs（0.01T）；而第Ⅱ类超导体的上临界磁场 H_{c2} 可以超过 10^5 Gs（10T）。在工程上，可供实用的重要超导材料，都是第Ⅱ类超导体。

2.4 超导电性的宏观唯象模型和 BCS 微观理论

从金属的经典理论来看，金属中的自由电子与晶格点阵上的原子碰撞，必然造成对电子定向迁移运动的阻碍，产生了金属通电流时的电阻。因此，超导电性是怎么产生的成了人们关注和科学家研究的焦点之一。

为了解释超导体的热力学性质，20 世纪 30 年代科学家提出超导电性的二流体宏观唯象模型，假设：①金属处于超导态时，自由电子分为两部分，一部分叫正常电子，另一部分叫超流电子，超流电子在晶格中无阻地流动，两种电子相对的数目是温度的函数；②正常电子的性质与金属中的自由电子气体相同，受到振动晶格的散射而产生电阻，故对熵有贡献；③超流电子处在一种凝聚状态，即比正常态更加有序的状态，超导态的电子不受晶格散射，超流电子对熵没有贡献。因此，该模型解释：当 $T < T_c$ 时，出现超流电子，它们的运动是无阻的，超导体内部的电流完全来自超流电子的贡献，正常电子不载荷电流；从二流体模型出发可以解释当时一些超导实验现象。

经过许多科学家的努力，1957 年，巴丁（J.Bardeen）、库珀（L.N.Cooper）和施里弗（J.R.Schrieffer）提出超导电性量子理论，即 BCS 超导微观理论。该理论设定在费米面附近的电子形成库珀对，并凝聚成超导态。金属中晶体点阵振动相当于一种特殊的准粒子——声子，电子与声子的相互作用使得能量相近的两个电子间产生一种间接的吸引力，当这一吸引力超过两个同号电子间的库仑排斥力时（例如在深低温下），就会得到一种两个电子间的净吸引作用，形成配对电子，称库珀对。就是说在超导体内，存在由吸引相互作用而束缚在一起的两个电子结合成有秩序的库珀对，这是两个波数矢量和自旋相反的电子，尽管它们的电荷正负号相同。超导体的临界磁场、热力学性质及大多数电磁性质都是这种电子配对的结果。BCS 理论还证明了超导体内磁通量子化的结论。

BCS 理论预测元素或合金的超导转变温度：

$$T_c = 1.14\theta_D \exp[-1/UN(E_p)]$$

式中，T_c 为临界温度；θ_D 为德拜温度；U 为电子－声子相互作用能；$N(E_p)$ 为费米面附近电子能态密度。

上面公式对元素或合金超导体在实验中定性符合，并得出一个有趣的结论：某金属如果在室温下的电阻率越高，即电子－声子相互作用越大，那么可能它的超导电性越好。反之，如金、银、铜等在室温下的良导体，至今还未发现其具有超导电性。

BCS 理论是第一个、也是目前惟一能成功地解释许多超导电现象的微观理论。不过随着高 T_c 氧化物超导材料的发现和进一步研究，BCS 理论已不能完全很好地解释这类材料的某些行为。高温超导体有着与传统超导体相同的超导特性，即零电阻特性、迈斯纳效应、磁通量子化和约瑟夫森效应。但这并不意味高温超导体就是 BCS 超导体，高温超导体的配对机理目前还不清楚。为了弄清新材料引起电子间引力的原因，正在研究并提出一些新理论，如安德森（P.W.Anderson）的共振价键模型，斯卡拉皮诺（Scalapino）和派恩斯（Pines）等人的自旋涨落理论，瓦玛（Verma）的唯象边缘费密液体理论和近局域化费密液体理论等。

2.5 超导体的失超和稳定性

在众多的超导体中，可供实用的大多是第Ⅱ类超导体。它们都在 H_{c1} 和 H_{c2} 之间的混合态下应用，从微观看此时已有部分磁通涡旋线进入超导体中。这样，当超导体内流经电流时，就有电磁力（洛伦磁力 Lorentz force）作用在磁通涡旋线上。当这个力达到或超过某个临界值（即磁通钉扎力 f_p）时，磁通涡旋线就会运动，超导体出现电阻和热，失去稳定，并可能引发超导体失超（quench）。

研究表明：材料晶体中的位错、晶界、第二相弥散粒子等微观结构和缺陷能够有效地钉扎和固定磁通涡旋线，与磁通钉扎力 f_p 直接相关联。所以工程中常采用冷加工变形和热处理相结合的工艺，得到超导材料晶体的微细化和不均匀性结构，以此来提高对磁通涡旋线的钉扎能力 f_p，提高材料的超导电流承载能力 J_c。还可采用其他冶金手段，如在超导材料中添加其他元素或掺杂，增强结构微细化和不均匀性，或形成人工钉扎中心，提高超导体的磁通钉扎能力，改善超导性。

超导体的稳定性保障仅依靠改善微观组织、增加钉扎中

心、提高钉扎力还不够，有时由于某种干扰，例如应用系统内摩擦引起小的热脉冲或磁场的突然变化，都会造成磁通线急剧地集体运动，发生"磁通跳跃"。磁通跳跃不仅在超导体中产生电阻，而且可导致超导系统完全失去超导性。另外，超导体在变化磁场或输运不同频率的交流电流时，因电磁作用产生能量损耗和热效应，也会导致超导体失稳和系统失超。

研究提出许多改变超导体宏观设计和运行环境，防止失超和失超传播，进一步提高超导体及系统稳定性的方法，例举几种如下。

1）低温冷却稳定　将超导体与具有高导电、高导热的基体金属相结合，制成复合超导材料。当系统由于某种原因，发生非超导转变，出现正常电阻态时，电流可从基体金属中旁路流过。如果这时电流在基体金属中产生的焦尔热小于经过导体表面传到冷却介质中去的热量，那么超导体就可以回复到超导态。低温稳定的判据（Stekly 判据）是：

$$I^2\rho/[AhP(T-T_b)]<1$$

此处 I 为超导体中电流，ρ 为基体金属电阻率，A 为基体金属截面积，h 为复合导体与冷却液间的表面传热系数，P 为复合导体与冷却液接触的冷却周长，T 为复合导体温度，T_b 为冷却液槽温度。

2）绝热稳定　实用超导体的磁扩散速度远大于热扩散速度，当外磁场增大、磁通线进入超导体内时，必然伴随有发热和引发磁通跳跃。分析表明，磁通跳跃的强度正比于超导体的几何尺寸，因此将超导体做成很多但很细的细丝，就可避免发生磁通跳跃，达到绝热稳定。对低温超导体 NbTi 达到绝热稳定时，它的细丝直径应该小于 30 μm。

3）动态稳定　与绝热稳定判据不同，考虑到实用超导材料通过高导热率的基体金属（Cu、Al、Ag 等）与外界的热交换，设定：如果由于磁通运动产生热量的速度小于导出去热量的速度，就可防止发生磁通跳跃，保持系统达到动态稳定。它的判据主要与超导体的热导率和基体金属的电阻率有关，也与超导体的尺寸有关。从动态稳定考虑，超导体 NbTi 细丝的直径应该小于 85 μm。

在实用超导材料的制造中，大多采用了上述的一种或多种稳定化的技术。特别是以绝热稳定方法发展起来的多股细芯复合超导线，成为实用化低温超导材料的主要结构形式。

工程上人们还把多芯超导线以一定节距扭绞，或把许多根多芯线通过换位编织成带材，借以减少电磁耦合、降低交流损耗，改善超导体和超导系统的稳定性。

2.6　常用参数

自从 1911 年发现水银的超导电性以后，至今已发现有超导电性的材料逾 5 000 种，表 14.1-1 列出了一些典型和实用的超导体的基本参数。

表 14.1-1　典型和实用的超导体的基本参数

系列	超导体	临界温度 T_c/K	临界磁场 H_{c2}/T	临界电流密度 J_c/A·cm^{-2}
低温超导体				
元素	In	3.42	0.029 3(H_c)	
	Pb	7.20	0.080 3(H_c)	
	Nb	9.26	0.195 0(H_c)	
A2	Nb - 25Zr	11.0	9.1	
	Nb - 42Zr - 6Ti	10.3	10.5	2.8×10^5(4.2 K,5T)
	Nb - 50Ti	9.3	11.5①	4.0×10^5(4.2 K,5T)
A15	Nb_3Sn	18.2	22.5	4.5×10^5(4.2 K,10T)
	V_3Ga	15.2	22	1.0×10^5(4.2 K,16T)
	Nb_3Al	19.1	29.5	2.0×10^5(4.2 K;15T)
	V_3Si	17.1	22.5	
	$Nb_3(AlGe)$	20.7	41	
	Nb_3Ge	23.2	37	1.0×10^5(4.2 K,20T)（薄膜）
B1	NbN	17	14	
Chevrel	$PbMo_6S_8$	15	53①	
Laves	V_2Hf	9.2	20①	
高温超导体				
	MgB_2	39	20①	2×10^5(4.2 K,0T)
Fullerene	$RbCs_2C_{60}$	33		
铜氧化物	$Y_1Ba_2Cu_3O_7$	95	200(⊥ c 轴) 40(// c 轴)	6×10^6(77 K,0T)（薄膜）
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110		
	$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$	80		
	$Bi_2Sr_2CuO_6$	10		
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	128		
	$Hg_1Ba_2Ca_2Cu_3O_8$	135		
	$Hg_1Ba_2Ca_2Cu_3O_8$	160②		

注：临界磁场未注明的是外推到温度 $T=0$ K 时的 H_{c2}值。
① 在 4.2 K 下测得。
② 在高压下合成。

元素周期表中的碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs 和良导体 Cu、Ag、Au 等一价元素均不是超导体。某些元素在高压或急冷制膜时才出现超导电性。

化合物超导体中的 Chevrel 相 $PbMo_6S_8$，具有很高的上临界场 H_{c2}，而且它的超导电性与铁磁性共存。Laves 相 V_2Hf，它不像 A15 化合物那么脆，并有很强的抗中子辐照能力。

在 20 世纪 70 年代，曾用冷却速率 10^6 K/s 以上的气相急冷沉积方法，得到多种非晶超导材料，如 $Mo_{80}P_{10}B_{10}$，T_c 达到 9.0 K。它们共有的一个特性是在低温下，正常态具有几乎不变的高电阻率。

1964 年有人提出用激子机制设想做成长链状的一维有机超导体。到 80 年代，有二维特征的以 BEDT - TTF 为阳离子基的盐类，得到 T_c 超过 8 K 的有机超导体。

氧化物高温超导材料都是含铜氧面的层状钙钛矿型复杂晶体结构，其超导电性和许多物理参量有很强的各向异性。例如它们的上临界磁场 H_{c2}很高，但在垂直于晶体 c 轴方向的 $H_{c2}^{\perp}$和平行于 c 轴方向的 $H_{c2}^{//}$，两个参量很不一样。已知 YBCO/123 的上临界磁场 $H_{c2}^{\perp}(0)\approx200$T，而 $H_{c2}^{//}(0)\approx40$T（表 14.1-1）。

3　实用系列和主要工艺

随着超导物理学和材料科学的发展，工程超导电性

(engineering superconductivity) 和实用材料 (practical materials) 的研究开发有了很大的进展，并正借此推动21世纪最有潜力的高新技术——超导电技术向产业经济的各个领域渗透。本节着重介绍主要实用超导材料系列，包括低温超导材料：铌钛 (NbTi)、铌三锡 (Nb_3Sn) 和铌三铝 (Nb_3Al)；高温超导材料：钇系 (YBaCuO) 和铋系 (BiSrCaCuO) 的线带材、块材和薄膜制品。

3.1 低温超导材料

1961年后相继发现许多不同晶体结构的第二类超导体，它们具有两个临界磁场 (H_{c1} 和 H_{c2})，许多在高磁场下具有高的临界电流密度 (见表14.1-1)。

根据工程技术应用，要求实用超导材料具有良好的超导性能、力学性能和稳定性。因此，现在实用低温超导材料主要是两类：以 Nb - Ti 合金为代表的塑性固溶体合金和以 Nb_3Sn 为代表的 A - 15 金属间化合物。

3.1.1 铌钛 (NbTi) 超导材料

Nb - Ti 系是连续固溶体合金 (图14.1-5)，体心立方结构，实用成分 w(Ti) 为50%左右。合金具有极好的塑性、机械强度和在磁场下高的电流载流能力。自20世纪60年代以来，它已被超导技术各领域广泛应用，并成为世界用得最多的一种在液氦温度 (4.2 K) 下使用的实用低温超导材料。

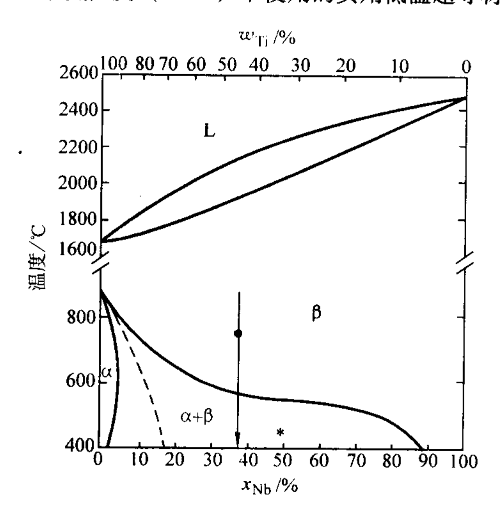


图14.1-5 二元 Nb - Ti 合金相图

虚线表示马氏体转变；箭头线为标准 Nb - 47% (质量) Ti 合金，线上圆黑点是其再结晶退火温度；星号表示经脱溶热处理后，形成20% ~ 25%沉淀相后的β基体成分

图14.1-6是典型 NbTi 超导线的磁场与临界电流密度的关系曲线。其中 SSC 是美国1984年开始的大型超导超级对撞机工程，采用大量 NbTi 材料建设偶极和四极磁体；要求芯径为6 μm，在4.2 K下5T和7T磁场中，J_c 值分别为 2 750 A/mm² 和 1 600 A/mm²。最后具有阻性隔层的最优质 SSC 用材料，在5T时 J_c 达到了 2 900 A/mm²；经特殊加工处理的短样品，J_c 可以达到 3 800 A/mm²。1993年 SSC 计划因财政等原因被美国政府取消。

铌钛超导材料能够通过常规的变形加工和热处理工艺，制成各种复合型实用材料。当它在2 ~ 8T的中低磁场下使用时，其原材料和制造成本远低于其他超导体和别的制造技术。尤其是它大量用于现代医学诊断的磁共振成像 (MRI) 磁体，其年消耗 NbTi 超导复合绞缆线现已达到 1 000 t (2004年报道)，这巨大的需求更进一步推进了铌钛超导材料制造成本的下降和市场优势的确立。

铌钛超导材料的另一个优点是：它在进行绞缆、绕制磁

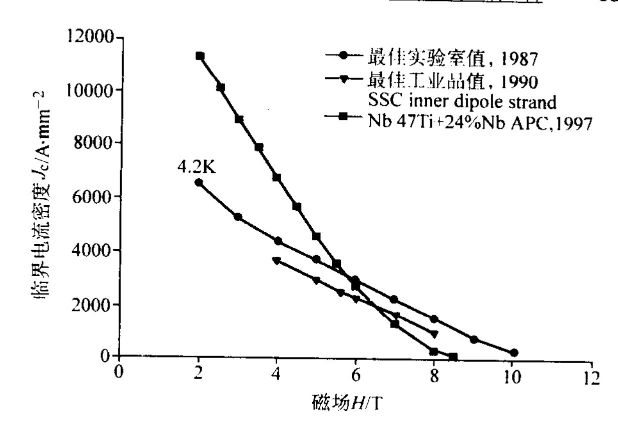


图14.1-6 典型 NbTi 超导线的磁场与临界电流密度的关系曲线

SSC 是美国大型超导超级对撞机工程；
APC 是"人工钉扎中心"NbTi 超导复合线

体或其他磁体应用装配步骤之前，就已经完成了生成磁通钉扎中心的热处理工艺，而不是像某些超导体的此种热处理需要在最终应用装配步骤之后进行，这就大大方便了工程的实际应用。人们称前者为"先反应后绕制 (R&W)"类超导材料，后者为"先绕制后反应 (W&R)"类超导材料。

铌钛超导材料的机械抗拉强度足可与普通钢材相比，并在应力 - 应变设计中能很好与其支撑结构材料相匹配，这也是它被各领域广泛应用的重要原因。

铌钛超导材料主要用在：医学诊断的磁共振成像 (MRI)、核磁共振谱仪 (NMR)、实验室磁体、高能物理粒子加速器、电力调节器、扫雷器、磁分离选矿、磁悬浮列车和超导磁体储能 (SMES) 等。

1) 合金的成分与超导性 图14.1-7所示的是 Nb - Ti 合金成分与临界温度 T_c (K)，在4.2 K的上临界磁场 H_{c2} (T)，以及293 K室温电阻率 (μΩ·cm) 的关系。可见 Nb - Ti 合金的超导临界温度 T_c 的峰值出现在含钛量为17% ~ 30% (质量) 的合金范围内；而超导上临界场 H_{c2} 的峰值出现在含钛量为47% ~ 50% (质量) 的合金范围内，4.2 K时的 H_{c2} 的最高值超过11T。图14.1-7还显示 Nb - Ti 合金随钛含量的递增，它的室温 (293 K) 电阻率成单调快速上升势头，表明了常导体与超导体的截然不同本质。

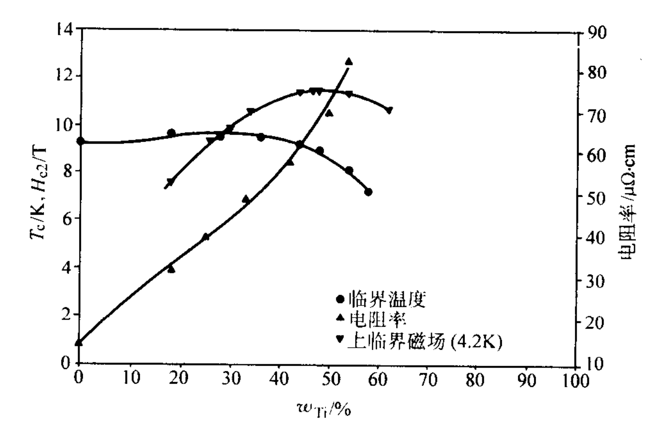


图14.1-7 Nb - Ti 合金成分与临界温度 T_c，在4.2 K的上临界磁场 H_{c2}，以及293 K室温电阻率的关系

实用超导铌钛合金一般选在含钛量为45% ~ 50% (质量分数)，故其 T_c 值略低一些，约为9 K。富铌合金是单相的，其 T_c 值比较确定，随着钛含量的增加，T_c 变得与 α - Ti 析出后体心立方基体的成分以及马氏体转变有关 (参见图14.1-5)。美国所使用的 Nb - Ti 合金，含钛量为46.5% (质

量)，这个成分也被英国和日本的一些制造厂商采用。中国的真空冶金公司、德国的真空冶金公司和日本的 Furukawa 等公司则多用含50%（质量）Ti 的合金。

人们为了获得更高性能的超导材料，在铌钛系的基础上，添加第三元素或第四元素，发展了三元合金或四元合金，例如，Nb－Ti－Zr、Nb－Ti－Ta、Nb－Ti－Ta－Zr 和 Nb－Ti－Ta－Hf。除了 Nb－Ti－Zr 合金外，这些合金的 H_{c2} 值都比最佳的 Nb－Ti 二元合金高。然而在 4.2 K 时，这种 H_{c2} 的增加还是很有限的（约 0.3 T），在更低温度时，它们之间的差别才变得较为显著。Nb－43%（质量）Ti－25%（质量）Ta 合金在 2 K 时的上临界场达 H_{c2} 达到了 15.5T，这种合金已有工业生产，制成多芯超导线的 J_c 值约为 1 800 A/mm²，用于制造 12T 的实验性的聚变实验线圈。

对于三元的 Nb－42%（质量）Zr－6%（质量）Ti 合金，用很少冷加工量，就可得到高 J_c = 2800 A/mm²（5T，4.2 K），T_c = 10.3 K，H_{c2} = 10.5T。然而，这种合金延性不好，难以制成实用的多股细芯超导线。

2）微观结构与超导性　超导临界电流密度 J_c 值是材料晶体结构的敏感参量。特别是显微结构中的位错、脱溶相和晶界等，能形成磁通钉扎中心，显著影响材料载流能力。

NbTi 合金中的位错结构和脱溶第二相微粒是影响超导临界电流密度 J_c 值的主要因素。

位错的数量和分布与材料的冷加工和热处理直接相关，尤其是不均匀的高密度位错（胞结构）比均匀时有更大作用。对包 Cu 的 Nb－44%Ti 合金材料，经 99.999% 的深度冷加工后，进行 1 h 的不同温度热处理，得到在晶体中不同尺度的位错胞结构和临界洛伦兹力 F_c（即钉扎力 F_p）的相互关系如图 14.1-8 所示。这里钉扎力 F_p（临界洛伦兹力 F_c）是与位错胞尺寸 d 成几乎是线性的反比关系，也即位错胞尺寸越小，钉扎力越强，超导材料的临界电流密度越高。

脱溶第二相是通过脱溶热处理获得的。从 NbTi 合金相图（图 14.1-5）可见，随 Nb 含量增加，体心立方 β 相转变为密集六方的 α 相的相界下移，但要确切测定 β 与 α＋β 间相界的位置比较困难；对于 Nb－50%（质量）Ti 的实用超导材料来说，脱溶热处理的温度一般选择不超过 400℃。

许多实验证明：NbTi 合金从 β 基体中脱溶的第二相，能明显提高材料的超导临界电流密度 J_c 值。图 14.1-9 表示在 4.2 K 不同磁场下，NbTi 合金中 α－Ti 脱溶相的百分数与临界电流密度的关系。

综合上述，对 NbTi 合金超导材料可采用传统的深度冷加工和低温脱溶热处理工艺流程，获得理想的显微组织，提高材料的超导电性能。

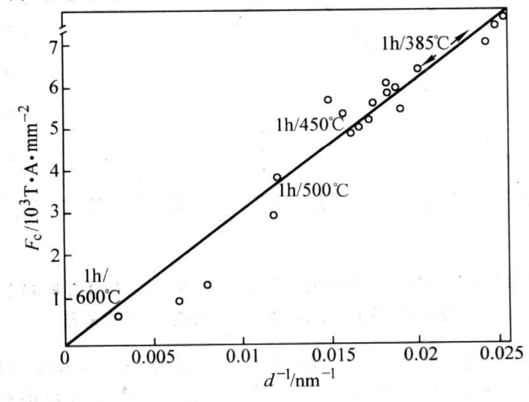


图 14.1-8　Nb－44%Ti 超导材料在 $\mu_0 H$＝5T 时的临界洛伦兹力 F_c 与材料晶体中位错胞尺寸 d 的关系
材料经深度冷加工和 1 h 不同温度热处理

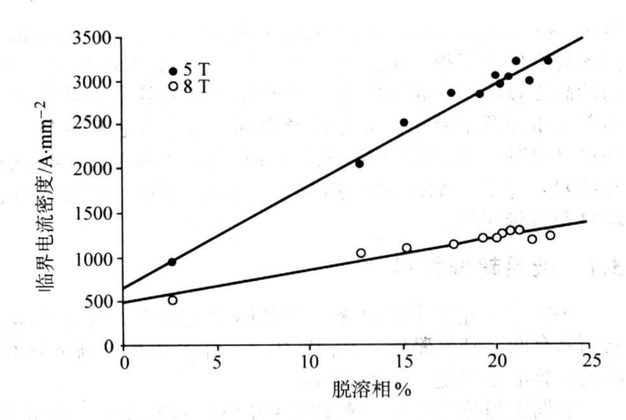


图 14.1-9　在 4.2 K 不同磁场下 NbTi 超导线中 α－Ti 脱溶相的百分数与临界电流密度的关系

3）多芯复合线制造工艺　铌钛超导材料通用典型工艺流程是：采用电子束轰击和电弧熔炼制造 Nb－Ti 合金铸锭，经热加工开坯和冷加工制棒，而后包覆铜（采用高剩余电阻比 RRR 的无氧铜）制成 Nb－Ti/Cu 复合单芯棒。再将许多单芯棒装入铜套，经挤压、拉拔和热处理，制成可供实用的 Nb－Ti 多芯超导线材。图 14.1-10 是典型的 Nb－Ti/Cu 复合多芯超导线的横截面金相照片。

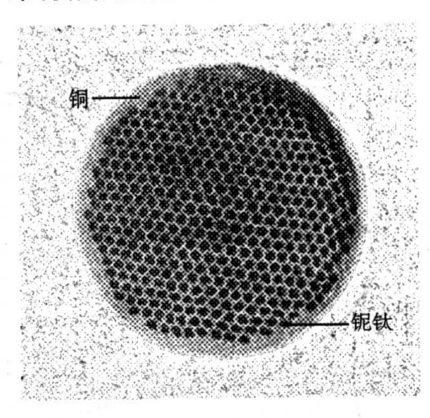


图 14.1-10　423 芯的 Nb－Ti/Cu 复合多芯超导线的横截面金相

各制造厂家的制造工艺流程会有很多差别。

电弧炉熔炼 Nb－Ti 合金铸锭的电极坯料，可以由海绵钛与纯铌棒冷压制成，也可由纯钛片与铌片叠堆点焊而成。为了获得高均匀的 Nb－Ti 合金材料，可将经过两次电子轰击提纯的纯铌锭，经氢化后制成细粉，再和符合要求的微细钛粉搅拌混合均匀，压电极烧结除气，又经二次电弧炉熔炼铸锭。这样的合金铸锭因成分均匀而适宜制造高 J_c 的超导材料。

获得的 NbTi 合金铸锭可进行均匀化处理；或者 NbTi 合金制成棒后进行固溶化处理。

Nb－Ti/Cu 复合工艺：有的是将铌钛棒装入铜管中拉伸复铜，也有的是将铌钛锭装入铜套中挤压复铜。

多数情况下由于超导系统稳定化的需要，铌钛单芯丝直径要求做成很细，因此都必须做成多芯复合线材。多芯复合可以采用外套铜管经拉伸制成多芯复合线；但更多的是采用将单芯棒装入外铜套后，经热挤压制成多芯复合线。图 14.1-10 就是由一次挤压制成的 423 芯 Nb－Ti 多芯复合超导线。

当超导材料使用在变化磁场（包括升场和降场）、交变磁场，或承载低频、中频和工频电流时，为了超导系统稳定和减小因各种电磁相互作用引起的损耗，超导芯丝除了必须做成很细（几微米）外，同时还要将多芯超导线按一定的节

距进行扭转（图 14.1-11）或换位编织。根据应用需要，有的要在超导芯丝之间用 Cu－Ni 合金等高电阻材料作阻挡层，做成 NbTi/Cu/CuNi 三层结构的复合超导材料，又称三组元多芯复合超导线如图 14.1-12。

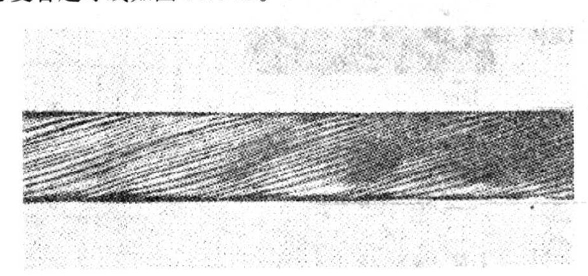


图 14.1-11 多芯复合扭转超导线腐蚀去铜后的扭转态 NbTi 芯丝照片

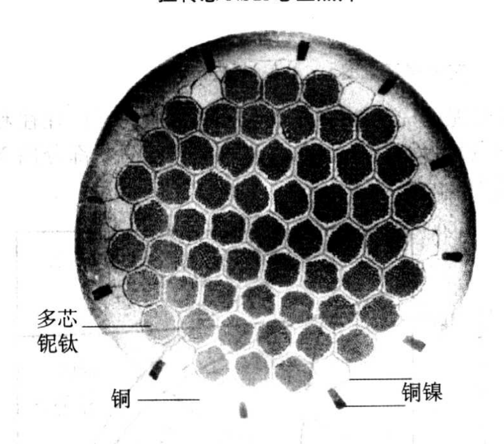


图 14.1-12 极细多芯 NbTi/Cu/CuNi 三组元多芯复合超导线横断面金相

为了使复合多芯超导线的横截面中多股线排列均匀整齐，在用大铜套集束组装单芯棒时，要尽量装填紧密，减小装填后的孔隙度。可采用外六方内圆的铜管，插入 NbTi 合金圆棒，形成外为六方的 Nb－Ti/Cu 复合单芯棒；再将此六角复合单芯棒集束组装入大铜套，可形成紧密组装锭。

人们研究还发现，多芯复合线在加工过程中，沿线材长度方向会产生 NbTi 与 Cu 之间的不均匀变形，出现香肠状结构，降低超导线材的载流能力。这与 NbTi 合金和基体金属高导电铜两种材料的塑性变形抗力不同有关，也与集束组装的工艺质量有关。严格控制变形加工工艺，采用化学成分均匀的 NbTi 合金原材料，都能克服或减少 NbTi 芯丝在长度方向产生不均匀的香肠状结构。

前面讨论到 NbTi 合金超导材料可通过深度冷加工和低温热处理工艺，达到改善合金显微组织、提高材料超导电性能的目的。超导材料的加工率（断面缩减率）的设计很重要，一般当材料总加工率达到 99.99～99.999%时，能得到最佳的超导临界电流密度 J_c 值。要达到很大的加工率就需要把铌钛合金芯丝的直径减小到很小的尺度（约 10～25 μm）。但为了让超导材料能承载足够大的超导电流，就必须将超导材料加工成多芯复合线材的结构形式。

NbTi 合金线材的脱溶热处理十分关键，它直接影响合金中的位错和脱溶第二相的数量、分布、尺度和形貌。最终热处理大多设定在最终成材尺寸之前的某个阶段（保留一定的最终成品附加加工量），温度为 350～400℃，热处理时间可以长达 100 h 左右。

根据不同的工艺设计，在最终热处理后，还可进行一定量的附加冷变形，以进一步改善超导电性。另外如多芯线的扭转加工等工艺程序，也在最终热处理后进行。

图 14.1-13 给出 Nb－46.5Ti 超导线材在不同的最终加工率和不同最终热处理制度条件下，在 4.2 K 温度和 5T 磁场中得到的不同超导临界电流密度值。

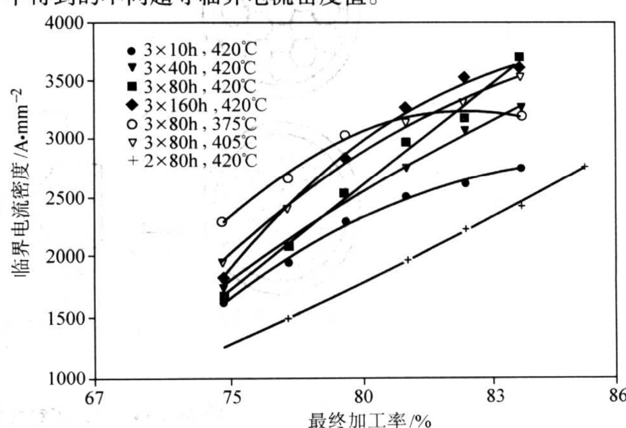


图 14.1-13 在 4.2 K 温度和 5T 磁场中 Nb－46.5Ti 超导线的最终加工率和不同最终热处理制度与超导临界电流密度的关系

4）"人工钉扎中心"（APC）工艺技术　几乎所有的商业用 Nb－Ti 超导线，都是通过热处理获得 α－Ti 脱溶沉淀，从而在超导体中生成磁通钉扎点，获得材料的高临界电流密度 J_c，这个工艺称为"常规工艺法"。但是通过 α－Ti 脱溶沉淀提高超导性能有一定的极限，常规工艺法 Nb－Ti 超导线的临界电流密度 J_c，在 4.2 K 和 5T 磁场下约为 3 800 A/mm^2。

20 世纪 80 年代开发了一种新的工艺技术，称为"人工钉扎中心"（APC）工艺技术。它与"常规工艺法"不同，取消任何脱溶沉淀热处理，以人工组合超导和非超导相来替代常规工艺。

图 14.1-14 是"人工钉扎中心"（APC）的工艺流程图。其左上端表示手工组装 APC 复合材料，它适于较小量制造，被组合的单元（棒、管、空心线等形状）尺寸要小，只有毫米直径大小，比较困难，而后为使小单元尺寸减至 10 nm，则要有 96%～97%的加工率和 3～4 次组装挤压。图 14.1-14 右上端显示超导线材断面的纳米结构，其 Nb 钉和 Ti 钉尺寸约 100 nm，钉子的形状和排列都较均匀。图 14.1-14 左下端表示较大量的 APC 复合材料工艺，采用粉末箔片、卷材或多层片等各种微米级尺度的单元，因为它的起始尺寸就小，故要达到最终纳米结构，有 92%～95%的加工率和 1～2 次组装挤压即可，这比手工组装 APC 要简便；缺点是不能控制人工钉的排列和分布。

APC 组合工艺的加工性差，成本高，商用 APC 工艺还在研究开发之中。但 APC 超导线已经显现它的很好低场性能。Nb－47.5%（质量）Ti 合金中含 25% Nb 钉扎中心的超导线，在 4.2 K 和 3T 磁场下临界电流密度 J_c 达到 7 500 A/mm^2；而在 4.2 K 和 5T 磁场下，临界电流密度 J_c 也达到 4 600 A/mm^2。图 14.1-6 中给出了由 APC"人工钉扎中心"制作的、生成了一种细带状纳米结构的 NbTi 超导复合线的性能数据。

3.1.2 铌三锡（Nb_3Sn）超导材料

（1）金属间化合物 A15 结构超导体

20 世纪 50 年代已发现 A15 结构的金属间化合物，分子式为 A_3B，具有很好的超导性。晶体结构如图 14.1-15，其中 B 原子占据了立方晶胞角上的位置，而立方体的三个面上各有二个 A 原子，其排列方式使得相邻晶胞中的 A 原子形成了三组相互垂直的线性原子链，这类金属间化合物的高 T_c 特性可能与这线性链有关。

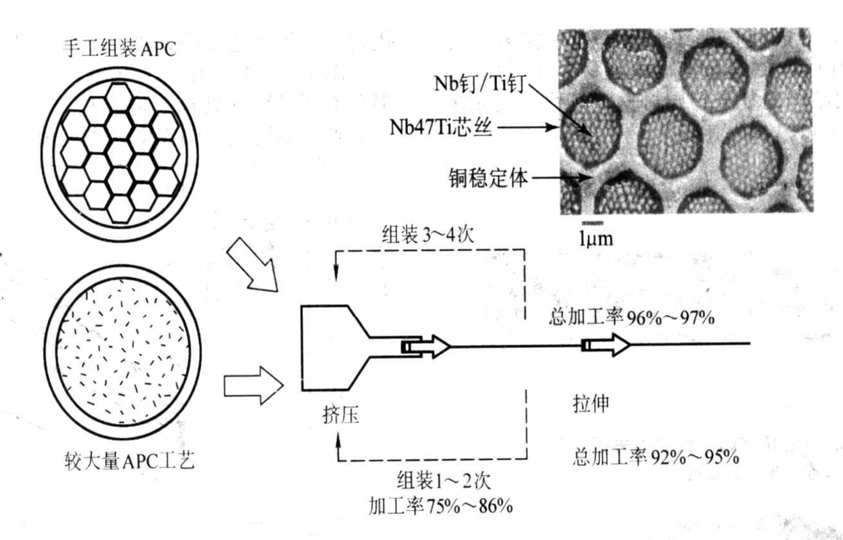


图 14.1-14　"人工钉扎中心"（APC）工艺流程示意图

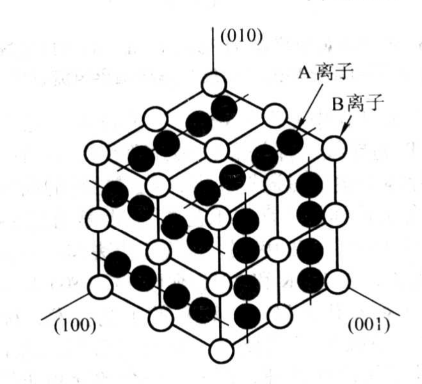


图 14.1-15　金属间化合物 A15/A_3B 晶体结构

事实上，在 1986 年铜氧化合物高温超导体发现以前，所有 T_c 大于 18 K 的超导材料都具有 A15 结构。表 14.1-2 中列出了一些 A15 超导体的临界参量。其中最高 T_c 的材料是 Nb_3Ge，是 1973 年后在加热的基底上用溅射法制成的膜材，这是一种亚稳定的 Nb_3Ge 材料，很难用常规技术制成 Nb_3Ge 体材料。

表 14.1-2　一些 A15 超导体的临界温度和上临界磁场（4.2 K）

A15	Nb_3Sn	Nb_3Al	Nb_3Ge	Nb_3Ga	V_3Ga	V_3Si
T_c/K	18.2	19.1	23.2	20.7	15.2	17.1
H_{c2}/T	22.5	29.5	37.0	33.5	22.0	22.5

金属间化合物 A15 结构超导体中被应用的主要是 Nb_3Sn 超导材料，是仅次于 NbTi 合金超导材料的第二大实用低温超导材料。Nb_3Sn 超导材料的工艺诚然比 NbTi 合金超导材料要复杂，成本也高；但它比其他 A15 结构超导体还是容易制作，综合性价比也高。早期采用化学气沉积（CVD）方法，在金属基带上沉积一层 Nb_3Sn 化合物，制成超导带材。后来发展出青铜法，将铌芯插入到锡青铜合金套中，采用类似 Nb－Ti 超导线的工艺，热处理后在铌芯和青铜的界面上生成 Nb_3Sn 层，制成 Nb_3Sn 超导线材。现在经改良的内锡法和包卷法（Jelly Roll）制得的 Nb_3Sn 线材，临界电流密度 J_c 可高达 2.6×10^5 A/cm²（4.2 K，12 T）。

图 14.1-16 是四种超导圆线材《NbTi、青铜法（Nb，Ti)$_3$Sn、快速加热/快速淬火工艺 Nb_3Al 和高温超导 Bi－2212》的超导性比较。可见 Nb_3Sn 超导材料在 8T 以上的高磁场中，其超导性能远优于 NbTi 超导材料。因此 Nb_3Sn 往往和 NbTi 组合制造复合结构高场磁体，磁体中心高场部分用 Nb_3Sn，外侧低场部分用 NbTi。

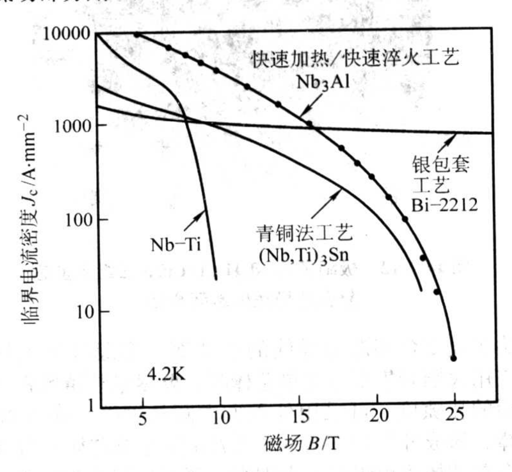


图 14.1-16　四种超导圆线材《NbTi、青铜法（Nb，Ti)$_3$Sn、快速加热/快速淬火工艺 Nb_3Al 和高温超导 Bi－2212》的超导性比较：在 4.2 K 温度下的临界电流密度与磁场关系

（2）Nb_3Sn 超导材料制备技术

长期来研究开发出许多种制造方法，但原则上都是通过铌和锡的互扩散生成 Nb_3Sn 金属间化合物超导体。目前最主要的工艺方法是"青铜法"和"内锡法"两种，前者已很成熟；后者难度较大，但超导性能更高。表 14.1-3 给出两类工艺生产的商品 Nb_3Sn 超导材料 ITER（国际热核反应堆）绞线性能数据。

下面介绍几种 Nb_3Sn 超导材料的制造工艺。

1）Kunzler 法　1961 年 J. E. Kunzler 将铌粉和锡粉按比例混合均匀，然后将其装入铌管中并拉成线材，绕成螺旋管磁体后再热处理使粉末反应生成 Nb_3Sn。这是用 A15 超导材料制造的第一个高场超导磁体。用这种方法制造的 Nb_3Sn 超导线材，由于临界电流低和稳定性差，而且还必须把材料绕成磁体后再加热反应扩散生成 Nb_3Sn，不适宜于规模化的实际应用。

2）青铜法　将铌芯插入到锡青铜基体中，类似 Nb－Ti 超导材料制备工艺；把组装后的复合体拉成线材，并在最终线材尺寸下进行热处理；通过固态扩散，使铌芯和青铜基体的界面上生长出 Nb_3Sn 超导层。这种方法称为青铜法，是工业规模生产 Nb_3Sn 和 V_3Ga 线材的最早工艺。

图14.1-17是青铜法制备多芯复合Nb_3Sn超导材料的流程示意图。为了获得多芯复合超导线，类似Nb-Ti超导材料制备工艺，需经多次组合挤压拉伸成材。另外为了超导线在使用时有很好的电磁稳定性，组装时在基体中需嵌入纯铜作为稳定导体。同时在外圆也包上纯铜套（特别对需要高铜比的超导材料）；此时必须插入Ta、Nb、V等阻挡层，以防止Sn原子从青铜往纯铜扩散（见图14.1-17），保护纯铜的高导性能。

表14.1-3 Nb_3Sn超导线材ITER绞线性能测试数据

项目	青铜法	青铜法	内锡法	内锡法
外径(包括敷铬层)/mm	0.803	0.802	0.801	0.806
阻挡层材料	Ta	Ta	Ta	Ta + Nb
扭绞节距/mm	8.8	18.4	18.0	9.9
热处理(含多阶段加热)/℃·h^{-1}	570/220 - 650/175	650/240	200/6 - 350/18 - 450/28 - 580/180 - 650/240	220/175 - 340/96 - 650/180
铜/非铜（比值）	1.49	1.49	1.59	1.38
上临界磁场B_{c2}/T	28.3	27.7	24.9	25.3
J_c/A·mm^{-2}（4.2 K，12T，不计铜）	550	570	780	710

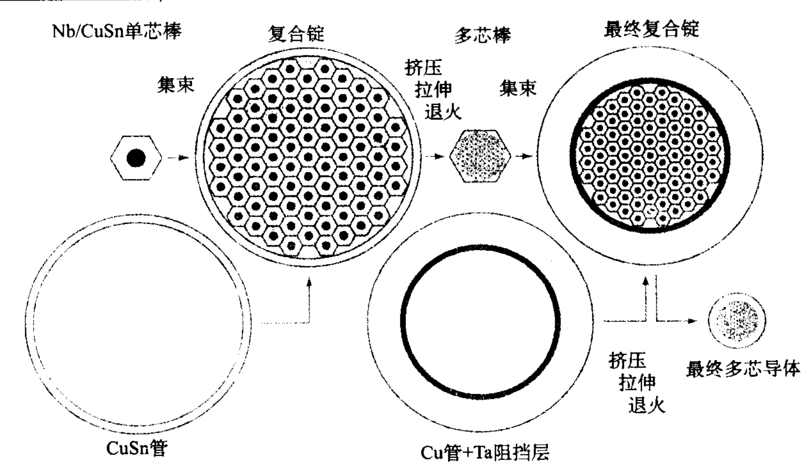


图14.1-17 青铜法制备多芯复合Nb_3Sn超导材料流程示意图

青铜法在工艺实践中还存在一些问题：首先它要求青铜中的锡含量必须尽可能高，以保证在最终反应热处理时有快的扩散速度，但通常商品青铜最多含锡量（质量分数）为10%，这是不够的，因此要使用专门生产的、希望含锡量（质量分数）为13%～14%的饱和α固溶Cu-Sn合金；其次，高锡青铜加工硬化显著，不易拉伸变形，在加工过程中要实施多次中间退火，因此必须做到在中间热处理过程中，不发生铌和锡因互扩散而生成的脆性化合物；第三，磷对锡在锡青铜系统中的扩散是有害的，而氧的存在则减小了材料的延塑性，所以原材料Cu-Sn合金必须是高锡含量的无磷青铜。

3）内锡法　此工艺原理：在一个纯铜套的中心放入Sn棒，将Nb芯置于Sn棒四周，在纯铜套内壁还可包以Nb或Ta作阻挡层，以防纯铜套受内Sn扩散污染；将组合体拉拔到超导线材的最终尺寸后，经扩散热处理，在Nb芯生成Nb_3Sn化合物超导体。

本工艺特点是：因没有青铜法中CuSn合金加工硬化现象，故省去了青铜法中的中间退火工序，可直接将组合体拉拔到超导线材的最终尺寸。

超导线材的最终热处理需要进行两次：第一次是200℃/100 h→350℃/24 h→580℃/50 h，第二次是进行725℃热处理。

内锡法的主要难点：首先，内锡棒的锡量是有限的，不易使其均匀扩散到各个Nb芯中去；其次，规模制造时采用复合锭挤压工艺，这有可能使内Sn棒熔化。因此要制造长线或规模化生产是有难度的。但它的优良超导性能，内锡法正在被现代一些大型超导工程所采用。

4）气相沉积法（CVD）　其工艺流程要领是：在1 000～1 200℃的镍基合金基带上，通过$NbCl_4$和$SnCl_2$气体，并用氢气还原，在基带上进行下列的反应，能生成厚度大约7～8 μm的Nb_3Sn超导层。

$$3NbCl_4 + SnCl_2 + 7H_2 \rightarrow Nb_3Sn + 14HCl$$

采用镍基合金做基带的一个优点是：由于它比Nb_3Sn的热膨胀系数稍大，所以在反应温度冷却下来时，在Nb_3Sn层形成压应力，这样在带材使用时，可承受一个较大的拉应力，减少因应力应变产生对超导性能的不利影响。

CVD法制造Nb_3Sn超导带材，早已经达到批量生产规模，并用它绕制过许多中、高场磁体。

5）外扩散法　是青铜法的改进。工艺要点：将铌插入铜管或铜套中，形成Cu-Nb复合体或复合锭，直接拉拔或经挤压后拉拔至最终尺寸；而后在线材外表面镀上一层锡，经加热形成Cu-Sn合金层；最后进行扩散热处理，生成Nb_3Sn芯丝。

本工艺的优点在于：Nb-Cu复合材料可以不经过中间退火，直接被拉丝加工到成品尺寸。而青铜法的Nb-(Cu-Sn)复合材料，则必须经常退火来消除加工硬化。此外，锡的含量也不必限制在青铜法工艺中的13%（质量）。由于镀层锡可得到较高含量的锡，因而外扩散法得到的超导材料J_c也高。

用外扩散法还可制造Nb_3Sn超导带材。此方法是将纯铌基带浸入熔化锡池中，在基带上涂上一层锡，经适当热处理，在铌的表面上生成一薄层Nb_3Sn。可以再在Nb_3Sn表面

镀铜，以克服超导体的低场不稳定性。

外扩散法还可在基体中添加另一种元素来提高超导性能，如添加0.35%Ti，可增加Sn的浓度，从而提高临界电流密度和上临界磁场。

外扩散法的缺点是：当镀Sn层的厚度超过5 μm时，导线外层要起鳞皮。这就把线材的直径限制在0.25 mm左右，因为在粗线上必须要有更厚的锡层才能确保生成Nb_3Sn。

本工艺技术生产的线材的J_c值比用青铜法的高；但由于无法使用钽阻挡层和铜稳定材料等工艺，所以这种材料只限于用在某些类型的编织带中。

3.1.3　铌三铝（Nb_3Al）超导材料

人们重视Nb_3Al超导体的本征高性能（参见表14.1-2和图14.1-16），随近年来材料加工技术发展，它正在成为另一种有应用前景的实用低温超导材料。

A15的Nb_3Al是通过高温熔液在降温时，发生Nb和Nb_2Al（σ相）反应获得的（图14.1-18）。在1 600℃以上出现Nb_2Al（σ相），并在1 800℃与Nb反应生成A15的Nb_3Al结构，这个化学比成分在1 770℃以上才是稳定的。这样，常规工艺的高温反应会导致Nb_3Al晶粒长大，因此许多制备Nb_3Al超导材料的工艺都失败了。包括粉末冶金工艺，由于粉末中氧含量高，致使材料加工变形很困难。

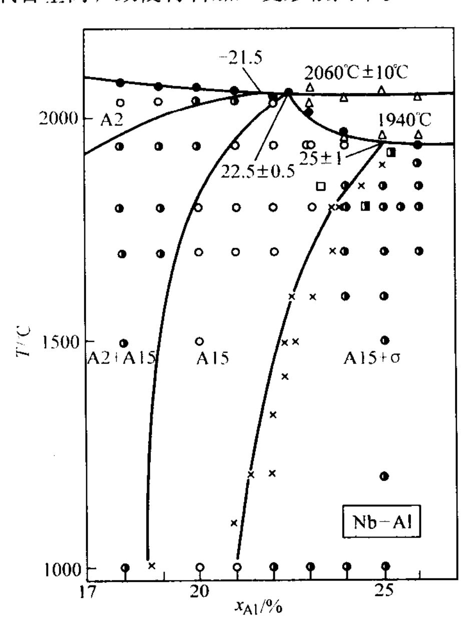


图14.1-18　Nb_3Al相图

探讨了新的Nb_3Al超导材料制造工艺，如激光合金化或旋甩熔液快速淬火法。

为获得足够长度的Nb_3Al超导线材用于建造21T高场磁体，成功地发展出一种快速加热/快速淬火新流程。它首先采用包卷技术（Jelly Roll），将许多个由铝箔片包卷铌芯棒的单元进行组合，并挤压加工成线棒材；再经多次组合、挤压和加工，得到多芯Nb_3Al线材。

将由Jelly Roll包卷方法得到的Nb_3Al线，在一套如图14.1-19的系统中进行快速加热和快速淬火处理。先用线材自身电阻通电，快速加热至1 900～2 000℃，而后连续快速淬火于一个熔融镓（Ga的熔点是30℃）的浴池中。这一处理后得到体心立方Nb－Al相的过饱和亚稳定组织；再经700～800℃热处理，即获得近化学比成分的A15－Nb_3Al微晶，晶粒小于1 μm。这样的Nb_3Al超导线材有很高的临界电流密度J_c值（图14.1-16），优于Nb_3Sn，是在同类可供实用的A15超导材料中超导性最高的。

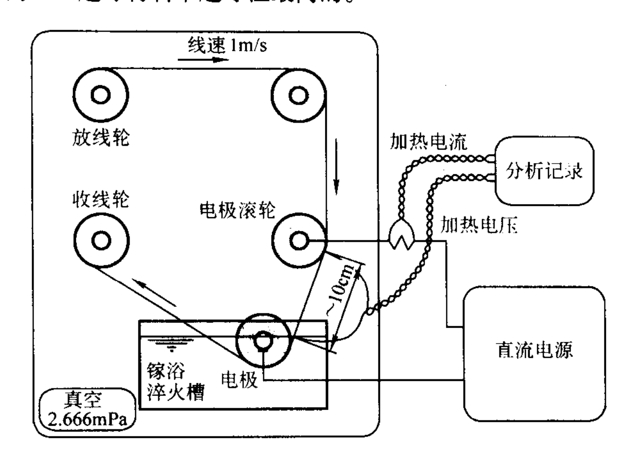


图14.1-19　Nb_3Al线进行快速加热和快速淬火处理系统

3.2　高温超导材料

高温超导材料主要就是指高T_c铜氧化合物超导体，所有这些铜氧化合物超导体都与钙钛矿型（Perovskite）结构有关（图14.1-20），具有层状结构及四配位的铜氧面。

理论上这些氧化物超导体，大多始于一个反铁磁的绝缘体母相，通过元素置换或调整化学比，使绝缘体变为载流子浓度不高的超导体，见图14.1-21和14.1-22。

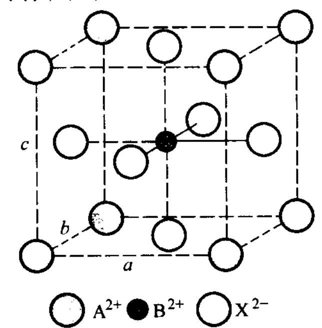


图14.1-20　钙钛矿型ABX_3结构；A、B阳离子，X阴离子

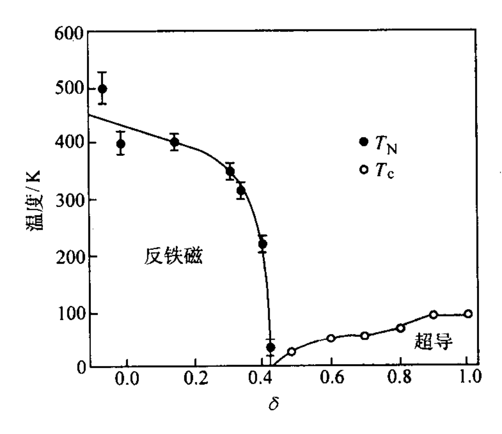


图14.1-21　$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$的相图

图14.1-23给出典型铜氧化合物超导体$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的晶体结构，它具有铜氧化物超导体所共有的结构特点。

一个由CuO_6八面体、CuO_5四方棱锥及CuO_4平面四边形共顶点连接构成的铜氧二维网络，这是高T_c铜氧化物的核心结构。晶体沿c方向由两个基本结构单元叠加而成，即BaO－CuO－BaO载流子库层和CuO_2－Y－CuO_2导电层，超导

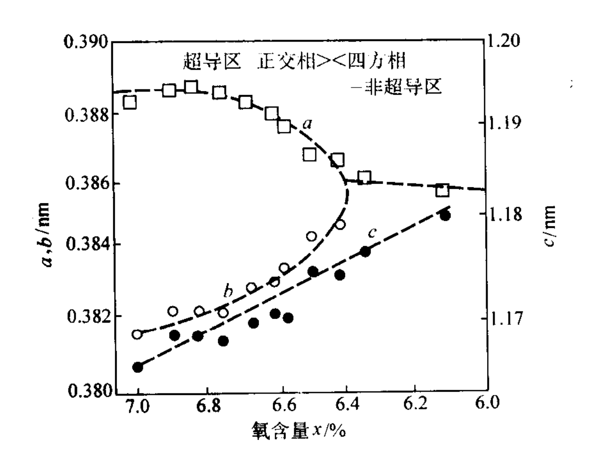


图 14.1-22 $YBa_2Cu_3O_x$ 的晶格参数随氧含量的变化

电性主要就发生在这 CuO_2 层上，载流子库层的作用在于调节导电层的载流子数目。

YBCO/123 晶型随氧含量而变化：当 $\delta>0.6$ 时，属四方晶系结构，呈非超导性；当 $\delta<0.6$ 时，属正交晶系结构，具超导性。

铜氧化合物高温超导体与传统低温超导体有很多不同的地方：高温超导体的各个物理量都显示强烈的各向异性特征：能带结构、费米面、费米面处的价态电荷分布等都具有明显的二维或一维特性；相干长度、穿透深度、临界磁场有强烈的各向异性；临界电流密度在 Cu－O 面（$a-b$ 平面）及垂直于 Cu－O 面的 c 轴方向，同样显示出很大的差别。铜氧化合物超导体的晶格参数，c 是远大于 a 和 b（图 14.1-23）。另一个基本特征是"超导相干长度"（ξ）特别短，且各向异性。以 $YBa_2Cu_3O_7$ 为例：$\xi_{ab}=(1.4\pm0.2)$ nm，$\xi_c=0.15\sim0.3$ nm。

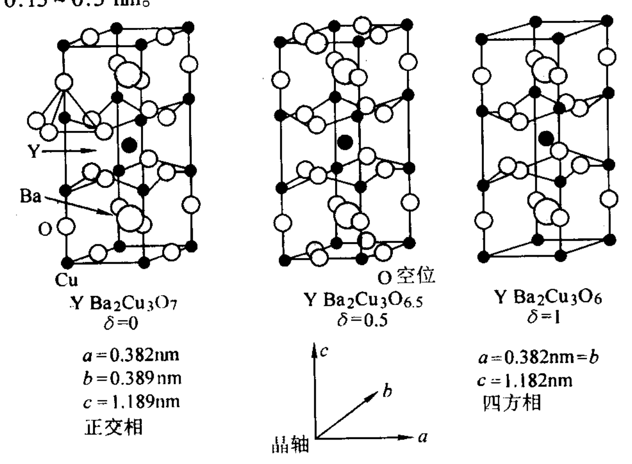


图 14.1-23 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶格结构

这种强烈的各向异性和异常短的相干长度，导致超导体晶粒间类似于约瑟夫森结形成"弱连接"。高温超导体的弱连接使得超导载流能力极大下降；同时在低温超导体中采用引入晶体缺陷来钉扎磁通提高载流能力的办法，在弱连接情况下也显得无济于事。因此在铜氧化合物高温超导体的实用化研究中，首先要致力于如何减轻或消除超导体晶粒间的弱连接。研究已经找出一个十分有效的方法，就是让超导体的晶粒择优取向，形成 c 轴织构（强平面取向），克服晶粒间的弱连接。这就是现在氧化物超导材料无一例外地要求超导体内显微组织具有很强的取向织构的原因之一。

已有四个铜氧化物超导体可以进入材料工艺研究和应用开发阶段：

1）钇系 YBaCuO/YBCO；
2）铋系 BiSrCaCuO/BSCCO；
3）铊系 TlBaCaCuO/TBCCO；
4）汞系 HgBaCaCuO/HBCCO。

这四个系列中，铋系超导体本征钉扎较弱，不可逆线较低，但它的晶粒易于择优取向，弱连接较易得到改善，因此首先得到应用。钇系超导体本征钉扎较强，不可逆线较高，超导性能参数很好，但它的弱连接比较严重，在改进工艺克服弱连接后，会得到广泛应用。铊系和汞系因含有毒元素，给成材工艺和实际应用带来许多困难，其超导体晶粒也不易择优取向，故虽有优异特性，开发略慢；但铊系比汞系会快一些。

这类多元氧化物高温超导体均属陶瓷材料范畴，机械力学性能偏脆，材料加工成形技术要比常用的低温超导材料困难得多。不过通过不懈努力，已经制备出了多种高温氧化物超导材料，包括单晶、多晶和大晧块材，金属基体多芯复合线带材和各种薄膜等。

总体看，铜氧化合物超导体确实表现出了很优异的超导电性，不仅有很高的超导转变温度 T_c，令这类超导材料可在 77K 液氮温度下使用，而且有很高的上临界磁场 H_{c2} 值和能够做到很高的临界电流密度 J_c 值。图 14.1-24 给出了 YBaCuO 超导体薄膜材料在 4.2K 温度下，与低温超导体 Nb_3Sn 和 NbN 薄膜材料超导性能对比。

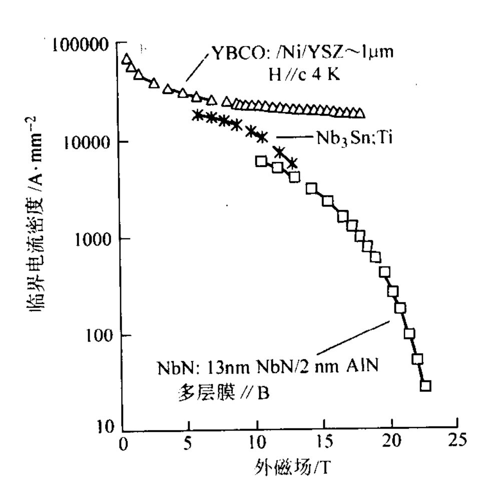


图 14.1-24 高温超导体 YBaCuO 薄膜和低温超导体 Nb_3Sn、NbN 薄膜在 4.2K 温度下的最高记录超导性能比较

3.2.1 铋系（BiSrCaCuO）线带材

1）铋系实用超导材料 铋系超导体主要有三种晶体结构：

$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（BSCCO/2223）相，$T_c=110$ K；

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$（BSCCO/2212）相，$T_c=80$ K；

$Bi_2Sr_2CuO_6$（BSCCO/2201）相，$T_c=10$ K。

前两种得到了实际应用。其中 BSCCO/2223 的临界温度远高于液氮温度，在 77 K 有很好的超导载流能力，并可以通过常规的轧制压延加工和热处理工艺做成扁带材，获得所需的平面取向织构微观组织，故被首选为实用高温超导带材，又称第一代高温超导带材。

但 BSCCO/2212 相比 2223 相更容易形成稳定的单一相，晶粒间耦合也较强，而且在低温（约 25 K）时超导性很好。前面图 14.1-16 显示：包银的 Bi－2212/Ag 圆线在 4.2 K 温度下，磁场大于 15T 时，超导临界电流密度 J_c 仍保持 1×10^5 A/cm²，性能比任何低温超导材料（NbTi、Nb_3Sn、Nb_3Al）都好。由于 Bi－2212 超导体的性能与晶体平面取向织构关联不大，因此 2212 可加工成超导圆线材，方便用于低温超导

技术领域。

铋系 BSCCO/2223 超导带材的制造工艺与低温超导 NbTi 合金类似，也是做成多芯复合超导材料。具体制造工艺是：采用银包套原料粉末，通过加工变形和热处理，生成织构线带材，通称 PIT 法（粉末装管法）或 OPIT 法（氧化物粉末粉装管法），工艺流程示意图如图 14.1-25。

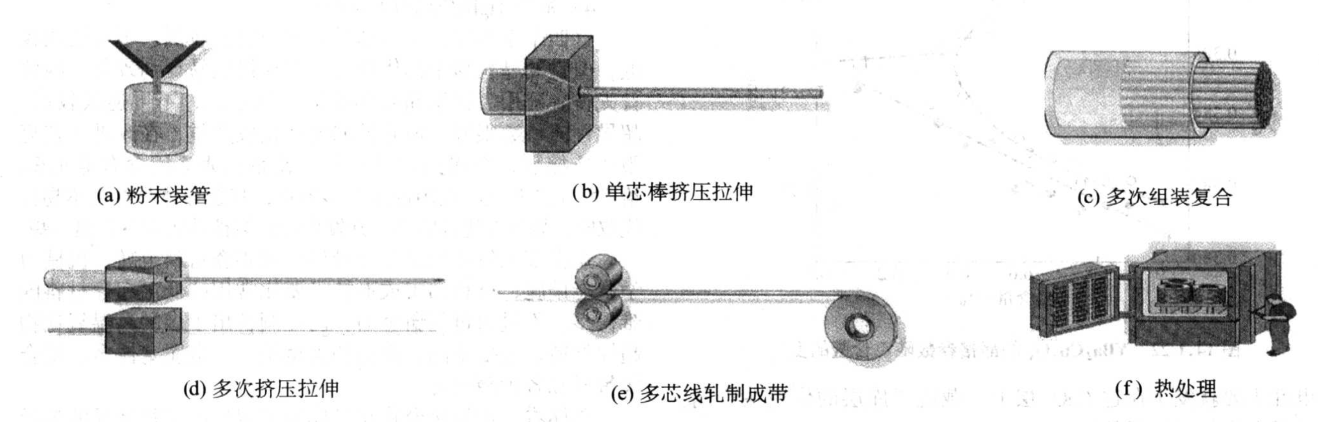


图 14.1-25　制造 BSCCO/2223 多芯超导带材的 PIT 工艺流程示意图

2）Bi－2223 原料粉体制备　铋系粉末的制备方法基本分为两类：固相法和液相法。液相法是通过在液相内进行分子级的混合热反应从而得到合成前驱粉末，如喷雾热分解法、溶胶凝胶法以及共沉积法等；固相法是将金属氧化物或碳氧化合物按比例混合、烧结、粉碎，而得到前驱粉末，包括固态反应法和粉末烧结法。表 14.1-4 列出了两类方法制备粉末的不同特征。

表 14.1-4　固相法和液相法制备粉末的比较

比较项目	固相法	液相法
成分控制	容易	很难
粉末粒度控制	微米级	微米/亚微米级
过程控制	简单	复杂
烧结时间	长	短

粉末质量包括粉末组成相、化学成分、碳含量、粒度分布、第二相分布，以及不同的粉末表面化学活性等，都对后续加工热处理有直接关联。它影响到加工过程中的粉末流动性，热处理反应时间和反应速度，生成相的组成和成分，杂相的分布等。最终影响材料的力学性能和超导电性。

实践证明，在 BSCCO/2223 中要制备纯的 2223 相是很困难的。但研究发现，在 Bi－Sr－Ca－Cu－O 中掺入部分铅（Pb）取代铋（Bi），能加速 2223 相形成，并得到较纯的、以 2223 相为主的超导体。究其原因，是因为 Pb^{2+} 代替了部分 Bi^{3+}，使 2223 相结构趋于稳定，从而改善 2223 相的成相条件。为此，实际采用的 Bi－2223 超导体的典型配料成分范围如下：

$$Bi_{1.7\sim1.8}Pb_{0.3\sim0.4}Sr_{1.9\sim2.0}Ca_{2.0\sim2.2}Cu_{3.0\sim3.1}$$

3）Bi－2223 复合成型

① BSCCO/Ag 单芯棒制备　初始粉末填充密度和确定银超横截面积比（Ag:SC），对超导复合带材性能有重要影响。前驱粉末填入套管内的初始密度，一般在 Bi2223 相理论密度的 70%之内。将前驱粉经冷等静压（CIP）压实，则可以得到较高的填充密度。

从应用看，银和超导体横截面积比（Ag:SC）低于 1:1 是理想的，可获得高的“工程电流密度 J_e”（J_e＝电流/线材总横截面积，J_c＝电流/超导体横截面积）；但顾及材料加工中拉拔形变的需要，往往这个比值需要取得大些。通过“小填充密度粉末和薄壁外包套”或“CIP 压实粉末和较厚壁外包套”的技术方案，配以合理的拉拔加工工艺流程，能够将 Ag:SC 比值降到约 2:1 适宜范围。

② 线带材加工　根据加工设施配备和最终带材长度等因素，BSCCO/Ag 的单芯或多芯组合棒可以采取挤压－拉拔加工，或直接拉拔成线的加工工艺。当线材拉拔至一定尺寸（一般为直径 1.5～2.0 mm）后，即可用平辊轧制压延加工成多芯复合扁带材。现在通用的 Bi－2223 成品超导带材宽度为 4 mm，厚度大约是 0.2 mm。

扁带轧制压延加工分两部分：前期的扁带轧制可将粉末致密化，并形成合适的几何尺寸和良好平整的粉末与银基体间界面，有利于 BSCCO 晶粒的取向一致化，形成一定的粉末定向织构。后期的扁带轧制是在“形变热处理”间进行，对产品最终达到全面性能至关重要，在下一节将另行分析。

研究表明，线材内芯的粉末填充密度越高，越有利于减少拉拔后的内部香肠效应；轧制过程中采用小的道次压下量，也在一定程度上可以减少香肠效应，提高线材在长度方向的均匀性，有利于改善产品超导性。

扁带成形轧制过程除了要达到需要的几何尺寸外，还要避免产生各种缺陷而导致带材未来超导电流密度下降。轧机的轧辊要在横向上保证间隙均匀，避免产生楔状形变而产生横向应力梯度，防止导致带材弯曲和边缘部破裂。

4）Bi－2223 形变热处理　“形变热处理”工序主要由热处理和后期的扁带中间轧制形变过程组成，它直接影响到带材的最终微观组织结构和相组成分布。

形变热处理的通常有 2～3 次循环：带材预热处理→中间形变→热处理→中间形变→后热处理。

热处理采用近熔点烧结工艺进行，在 820～840℃热处理 60～80 h 后随炉冷却（图 14.1-26）。得到的 Bi－2223 晶粒组织呈片状排列，有良好的平面取向织构。图 14.1-27 是一个织构体积百分含量达 40%的 Bi－2223 样品的 SEM 照片，从中清晰可见 Bi－2223 相的层片状结构。

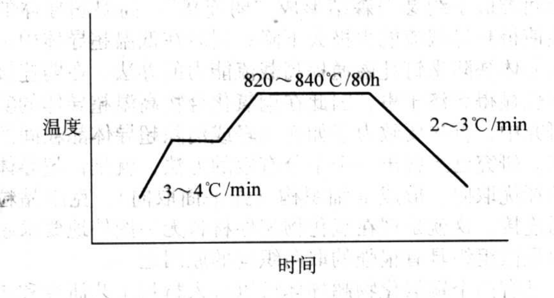
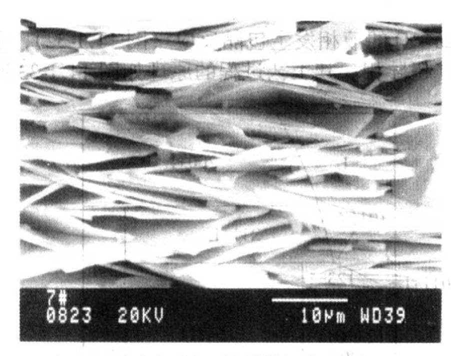
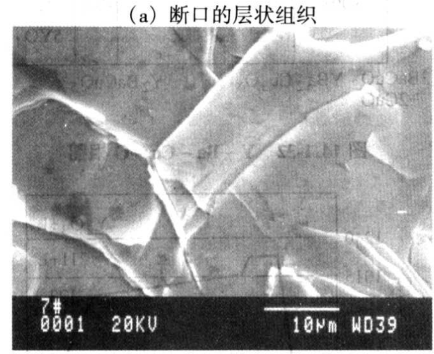


图 14.1-26　BSCCO/Ag 超导带材热处理制度



（a）断口的层状组织



（b）片状晶的平面像

图 14.1-27 Bi2223 带材中片状晶粒的 SEM 照片

Bi－2223 成相机理十分复杂，2212 相是 2223 相形成过程的主要中间相。2223 相由 2212 相和其他含 Ca 和/或 Cu 的第二相，发生一种由液相协助的固态反应生成。动力学研究表明，由于 2223 相沿晶体 *ab* 面的生长比沿 *c* 方向要快，从而 2212 相转变成 2223 相是一个明显的二维成核长大过程。

处理时液相的存在不仅可促使 2212 相和其他杂相分解，有利生成 2223 相，它还能弥合机械变形产生的微裂，改善晶间连接。但也有不利的一面，那些残余液相在热处理降温时，又可能会转化成其他杂相，并留在晶界造成危害。因此要严格控制温度、时间和炉内气氛，保证达到最佳效果。

决定生成稳定的 2223 相的另一个重要因素是处理时的气氛，主要指氧分压（p_{o_2}）的仔细配置和严格控制。2223 相只能在一定的温度范围和 p_{o_2} 范围中稳定存在，过高的氧分压或过低的氧分压都会导致 2223 相的失稳和分解。

5）Bi－2223 包套基体材料及银的作用　用作 BSCCO/2223 多芯复合导体的包套基体材料与低温 NbTi 超导材料不同，要求更高。除了包套基体要具有高导电和高导热特性，在超导材料应用时能对系统起到稳定作用外，还要求它与超导体铜氧化合物不发生化学反应，并在材料进行热处理时，包套基体材料对氧有很好的透过能力，促进生成稳定的 2223 相。因此纯银（Ag）成了唯一可选的对象。有时为了机械强度等其他需要，也采用银合金作包套材料，如 AgMg、AgMg-Ni、AgMn、AgAl 或 AgAu 等。

对银与 BSCCO 超导体之间的界面结构做了深入研究后还发现：在线带材加工形变和热处理过程中，银有诱导促进 BSCCO 界面生成良好平面取向织构的作用（见示意图 14.1-28）。虽然银本身与超导体之间并没有固定的位向关系，也就是说：BSCCO 并没有在基体金属银上产生外延生长的那种作用，但是研究表明，银可能降低界面附近超导体的熔点，而且导热率很高的银会在界面形成一定的温度梯度，加上 BSCCO 层状晶体结构带来的生长速度各向异性，这些综合作用结果使得超导体在银界面附近容易成核长大形成织构。

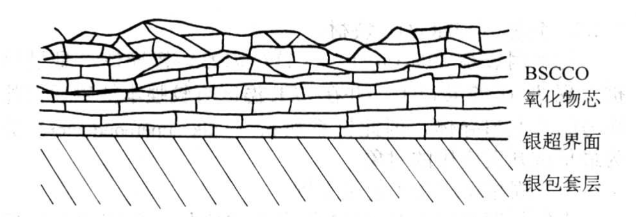


图 14.1-28 Bi－2223/Ag 界面的纵断面显微结构示意图

微区超导临界电流密度测定表明：超导芯丝截面上的载流密度并非均匀分布，在 BSCCO/Ag 带中电流主要沿基体银层附近的一薄层内流动，即在 Bi－2223 超导体近 Ag 的界面区的超导电流载流密度最大。Larbalestier 等人测得近银层 10 μm 厚区超导体的电流密度 $J_c = 7.6 \times 10^4$ A/cm^2（77 K，0T），比通常报道最佳性能高出一倍多。

通过多年努力，高温超导 BSCCO/2223 多芯复合带材在超导性能和带材长度上都取得了长足的进步，率先进入了工业化生产阶段。已建成年制造能力达到千公里长、单根长度超过千米的专业工厂，成为当前高温超导应用领域中唯一可选的实用高温超导带材。表 14.1-5 给出了一种典型的高温超导 Bi2223/Ag 多芯带材的性能参数，图 14.1-29 和 14.1-30 是高温超导 Bi2223/Ag 多芯带材的横断面金相照片和成盘的百米长带产品。

表 14.1-5 典型 Bi2223/Ag 超导带材的性能参数

（美国 ASC 公司，2002 年）

带材平均厚度	0.21 ± 0.02 mm
带材平均宽度	4.1 ± 0.2 mm
临界电流密度 J_c	40 000 A/cm^{2}①
工程临界电流密度 J_e	15 800 A/cm^{2}①
带材临界电流 I_c	135 A①
最大抗拉强度（77 K）	75 MPa②
最大应变（77 K）	0.15%②
弯曲半径	＞50 mm②

① 测试在 77 K 自场下，失超判据 1 μV/cm。

② 包纯 Ag，测试时保持原 I_c 性能 95%。

注：临界电流密度 J_c＝电流/超导体横截面积，工程临界电流密度 J_e＝电流/线材总横截面积。

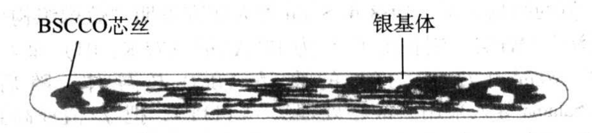


图 14.1-29 高温超导 Bi2223/Ag 多芯带材的横断面金相



图 14.1-30 高温超导 Bi2223/Ag 多芯百米长带材

3.2.2　钇系（YBaCuO）块材

钇钡铜氧系 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（YBCO/123）超导体，是最早被发现 T_c 在77 K以上，并在77 K温区有较强本征磁通钉扎能力的高温超导体，因此钇系块材（bulk superconductor）成为最早被开发应用的对象。

（1）固相反应法工艺及发展

人们早期研究YBCO/123的多晶"块材"采用"固相反应法"，即烧结扩散制备工艺。把Y、Ba、Cu的碳酸盐或氧化物，按名义配比的成分充分混合、研磨，经950℃/24 h热处理，再混合、研磨，再经950℃/24 h热处理使之均匀；而后压制成形，在空气中加热900℃/24 h烧结，缓冷至500℃，充氧，冷至室温即得正交结构的YBCO超导相。

用烧结法制备的样品往往都含有不同程度的非超导相，BaCuO2、CuO和污染杂相，且通常是分布在晶界上，阻碍超导电流的通过，造成"弱连接"。因此本方法制品的超导电流密度 J_c 值，一般只能达到 10^3 A/cm² (77 K，0T)，并且随外磁场的增大呈指数快速衰减（图14.1-31）。

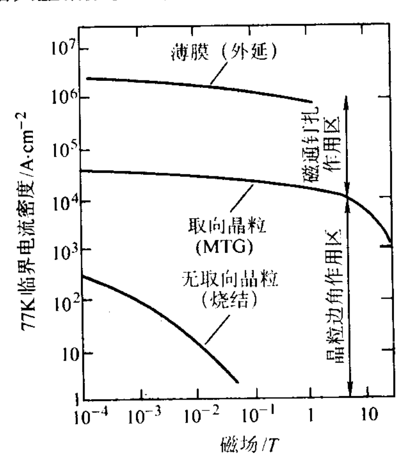


图14.1-31　不同工艺流程的YBCO超导电性 J_c (77 K) 与磁场 H 关系

固相反应法的烧结块材性能很差的原因，除了体材料中晶粒间存在弱连接外，还由于在超导体中缺乏有效的强磁通钉扎中心，导致材料在77 K温区存在严重的磁通热运动；另外烧结块材中还存在显微裂纹等结构缺陷。

为了抑制和消除烧结法YBCO超导体中导致低电流密度 J_c 值的结构因素，1988年S.Jin等人研究发明"熔融织构生长法"（MTG），制备出了 J_c 为 10^4 A/cm² (77 K，0T) 和 4×10^3 A/cm² (77 K，1T) 的多晶YBCO超导体。随后，K.Salama等人采用"液相处理法"（LPP），把 J_c 值提高到 3.7×10^4 A/cm² (77 K，0.6T)；M.Murakami等人利用"淬火熔化生长法"（QMG）制备出了 J_c 为 3×10^4 A/cm² (77 K，1T) 的YBCO块材；1990年周廉等人提出"粉末熔化处理法"（PMP），其 J_c 值达到 7×10^4 A/cm² (77 K，1 T)。

熔融法工艺克服了烧结块材工艺的缺点，大幅提高了多晶块材的超导性（图14.1-31），成为现在YBCO/123多晶块材制造工艺的主流。MTG、MPMG、LPP、QMG或PMP等技术，其基本原则类同，本章着重分析"熔融织构生长法"（MTG）工艺。

（2）熔融织构生长法（MTG）

融熔织构生长法是一种定向结晶工艺。用普通固态烧结法的YBCO/123烧结块或粉末为初始原料，经过1 100℃以上的高温进行熔化分解（在空气中），得到 Y_2BaCuO_5（211）相和液相。当YBCO/123相完全熔化分解后，再使其在一定温度梯度的热处理炉内缓慢冷却；这时YBCO/211固相粒子与富Ba－Cu－O的液相发生包晶反应（图14.1-32），重新生成YBCO/123超导相。其工艺过程的原理如图14.1-33所示：

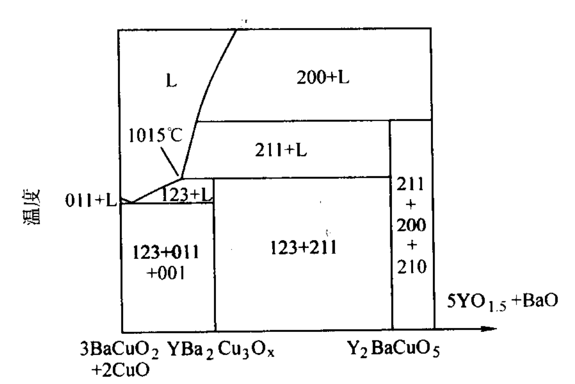


图14.1-32　Y－Ba－Cu－O相图

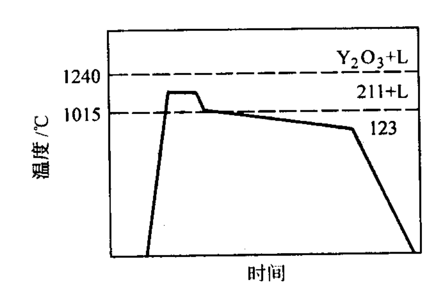


图14.1-33　熔融织构生长MTG工艺流程图

温度低于1 010℃为 $YBa_2Cu_3O_x$（123）；

在1 010℃～1 300℃温度区间，Y_2BaCuO_5（211）+L（液）；

在1 300℃～1 500℃温度区间，Y_2O_3+L（液）；

采用熔化法制备钇系超导体，都需要通过YBCO/211非超导相与Ba－Cu－O的包晶反应来生成YBCO/123超导相，因而在包晶反应开始时211相的分布均匀性及颗粒大小，对于最终形成YBCO/123超导相的分布均匀程度，以及剩余211相的分布状态、数量和尺寸都起着重要作用。所以要制备高性能的YBCO/123超导制品，就必须对包晶反应开始时的YBCO/211非超导相及Ba－Cu－O的分布状态等进行严格的控制。

熔融织构生长的方式有两种。一种是制品静止在热处理炉中缓慢冷却，方法简便，只需在炉子中引入一定的温度梯度（30～60℃/cm），即可制备出厚度10～15 mm择优取向的YBCO/123晶体，具有良好的性能，便于制作各种大小尺寸的块材，应用很广。但这种方式目前还不能制备太厚尺度或很长尺寸的产品。

另一种熔融织构生长方式是连续区熔生长法，它用一个包括有较窄的高温熔区（5～10 mm）和较大的温度梯度（>50℃/cm）的区熔炉，制品一般悬挂在炉子中部，并沿温度梯度方向作缓慢相对移动（1～6 mm/h）。经过高温熔区时，YBCO/123熔化分解成YBCO/211和液相，离开高温区后便在炉子温度梯度区中发生包晶反应，生成YBCO超导体。采用这种熔化方式，因为不需要坩锅容器，从而避免了液相与坩锅材料的反应和污染。

无论采用哪一种方式，制品最后都要在400～500℃之间，进行长时间的吸氧氧化处理。采用流动氧气氛，处理200 h；或改良的高压氧（1～2 MPa），处理70 h。

图14.1-34说明 $YBa_2Cu_3O_\delta$ 超导体的临界转变温度 T_c 与氧含量密切相关，同时还与得到这个氧含量的方法有关。采用高温淬火方法和低温（Zr）吸气除氧方法得到不同的变化规律：淬火制品的 T_c 值随氧含量呈连续变化，而对于低温

(Zr) 吸除氧方法得到的制品其 T_c 随氧含量的变化呈阶梯式变化。

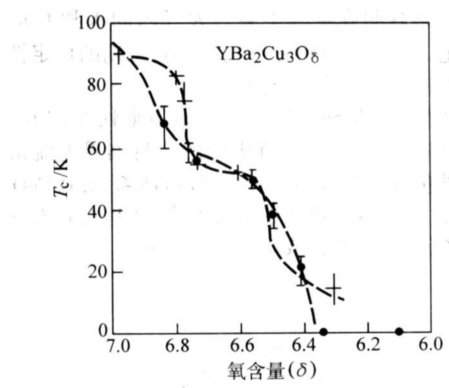


图 14.1-34 $YBa_2Cu_3O_\delta$ 的 T_c 随氧含量的变化

(·为高温淬火除氧，+为低温吸气剂除氧)

(3) 显微组织与超导性

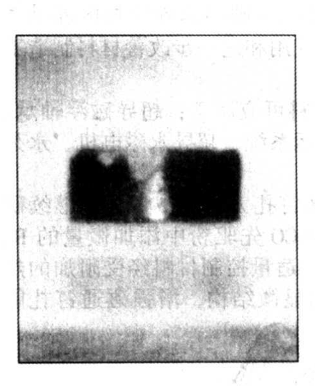
熔融工艺制备的 YBCO 超导体的显微组织特征：①定向凝固促使 YBCO 晶体沿 ab 面方向生长，得到的 YBCO/123 组织呈片状晶，厚度在 1～20 μm、长度在 0.1～10 mm 之间，有非常好的织构；②引入了非超导 211 相，呈球状粒子，弥散分布，它与其相界可能成为磁通钉扎中心，提高材料的超导性；③熔融法的取向生长，基本消除了大角晶界，提高了材料载流能力，但仍有一些杂相（如富 Ba－Cu－O 相）存在于晶界处，弱连接并未完全消除。总的说，这些显微结构特征使得熔化法 YBCO 超导体在磁场中的载流能力，比普通烧结 YBCO 块材要高出 1－2 个数量级（图 14.1-31）。

熔融工艺制备的 YBCO 超导体的临界温度（T_c）在 90～96 K 的范围内，与烧结法制品相似。但其超导转变宽度（ΔT）却要窄得多，约为 0.5～1 K。临界电流密度 J_c 呈现很强的各向异性，当外磁场平行于晶体 ab 面时，即使高达 30 T，载流密度（$J_c^{H//ab}$）仍可达 10^3 A/cm^2（77 K）；而当外磁场平行于 c 轴时，在 7T 外磁场下的载流密度（$J_c^{H//c}$）已降为零。从一些研究结果来看，熔融工艺制备的 YBCO 超导体的载流密度（$J_c^{H//ab}$）已达到 10^5 A/cm^2（77 K，0T）和 10^4 A/cm^2（77 K，20T）。在 77 K，20T 以上的强磁场中的载流密度（J_c）值已超过常规低温超导体在 4.2 K 下的性能。

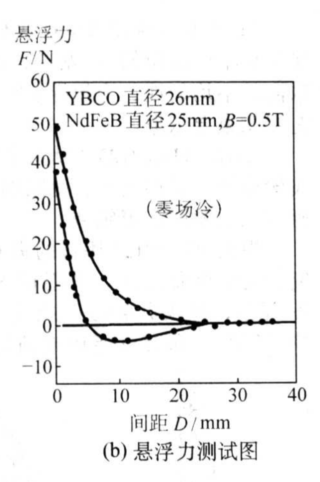
熔融法 YBCO 超导体载流密度（J_c）值的进一步提高，必须引入有效的磁通钉扎中心。影响磁通钉扎的主要因素有钉扎中心（缺陷）的尺寸、间距、超导性以及磁通线晶格的刚性等。其中磁通钉扎中心的尺寸是决定钉扎力的重要因素。当缺陷的尺寸与超导体的相干长度（ξ）相近时，它的钉扎作用最有效。由于 YBCO 超导体相干长度非常小（ξ_{ab} = 1.4 nm ± 0.2 nm，ξ_c = 0.15～0.3 nm），因此那些在常规低温超导体中有效的钉扎中心，对高温氧化物超导体并不适用。研究表明，孪晶界、层错、位错和第二相粒子等是高温超导体可能的磁通钉扎中心。除孪晶外，层错和位错是熔融法 YBCO 超导体中两种常见的晶体缺陷；控制材料制备时的工艺条件参数，有可能使其起到强磁通钉扎作用。非超导相粒子在常规超导体中被公认为是有效的磁通钉扎中心；在熔融法 YBCO 中的非超导相 211 粒子，它与其相界也有可能成为磁通钉扎中心。

(4) 大畴准单晶块材与新技术

用 MTG 制备 YBCO 大块材料有很好的应用前景。最直接的应用是基于其磁悬浮性能，参见图 14.1-35。这种第二类强钉扎超导体所固有的本征特性，能够实现与常规永久磁铁（例如 NdFeB）之间的稳定静止悬浮；而通常的永久磁铁在空中实现稳定的静止悬浮是不可能的。




(a) YBCO块材料的磁悬浮现象



(b) 悬浮力测试图

图 14.1-35

实际应用中要求超导体的悬浮力越大越好。悬浮力的大小与材料的磁通钉扎力和超流回路的大小成正比例。用 MTG 工艺制作的 YBCO 块材料一般是由多个晶畴组成的，在畴内部晶体取向一致，超导电流不受阻碍。但畴与畴之间则是含多种杂相的边界，存在弱连接。因此研究与开发大畴块材具有重大实用意义。

增大 YBCO 块材畴晶的有效方法，是采用籽晶来诱导控制 YBCO/123 晶体的生长。由于 $SmBa_2Cu_3O_y$（Sm－123）和 $NdBa_2Cu_3O_y$（Nd－123）超导体与 $YBa_2Cu_3O_y$（Y－123）的结构相似，而前者的熔化温度却比 Y－123 高得多，所以用它们做籽晶非常合适。

由 MTG 熔融织构生长的 Sm－123 或 Nd－123 作籽晶，通过顶部籽晶引导生长技术，让 YBCO 原料块材沿籽晶取向自上而下顺序凝固结晶，能够制得单一的 c 轴取 YBCO/123 大畴准单晶块材（图 14.1-36）。

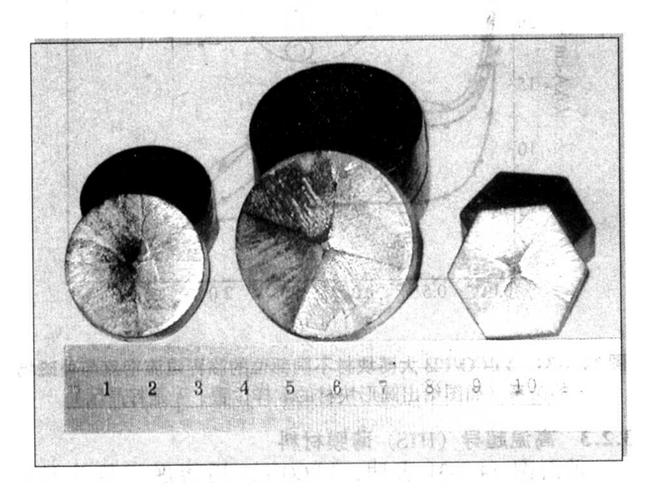


图 14.1-36 YBCO 大畴准单晶块材形貌

YBCO/123 块材市场已有商品供应，研究制品最大的直径达 100 mm。中国能够制造各种尺寸、各种形状的大畴准单晶块材（图 14.1-36）。直径 30～50 mm YBCO/123 块材的磁浮力性能 $F_{0mm} \geq 15$ N/cm^2（77 K，0.5T），$J_c = 1\times10^5$ A/cm^2（77 K，1T）。

YBCO 超导块材在低温下形成的磁通冻结产生的冻结磁场（俘获磁场），可用来作为永磁体应用。目前块材冻结磁场（俘获场 B_t）已达到：在 30 K 温度下 B_t = 7.1T，在 50 K 温度下 B_t = 3.2T，在 77 K 温度下 B_t = 1.2T。其冻结磁场值远高于常规稀土永磁体。

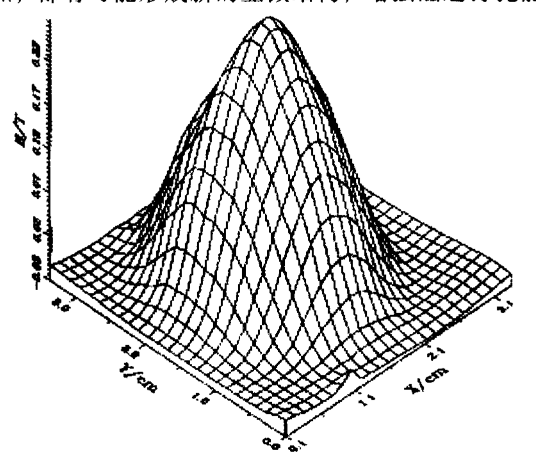
图 14.1-37 给出 YBCO 块材俘获磁场分布图，图 14.1-38 是块材不同部位的 J_c 差异，这些反映出超导块材内部晶体取向的不均匀性，为超导块材应用和进一步改善材料制造工艺提供重要依据。

MTG - YBCO/123 的大块材料可应用于：超导磁浮轴承、飞轮储能、磁浮列车、无阻输运系统、超导永磁电机、永久磁体以及磁屏蔽等领域。

提高 YBCO/123 块材的磁通钉扎力和机械强度是继续研究的两个重要目标。采用在 YBCO 先驱粉中添加微量的 B、Zn 元素，掺入贵金属 Pt 或 Ag，适量控制材料经受附加的热中子辐照，都有可能形成新的显微结构，增强磁通钉扎能力，提高 YBCO 块材的磁悬浮力 F 和俘获磁场 B_t，改善超导块材的机械强度。

YBCO/123 块材在空气中会与大气内的水和 CO_2 反应而使性能退化。为了使材料在空气中具有长期的稳定性，需要对材料表面进行各种涂敷防护。

以其他稀土元素 Sm、Nd、Gd、Eu 等取代 Y 的 $RE-Ba_2-Cu_3-O_y$ 新体系超导体，具有更佳的块材临界电流密度、磁悬浮力和俘获磁场等超导性能。但新体系 REBaCuO（RE = Sm，Nd，Gd，Eu 等）单畴超导块材料的生长工艺与后处理都要比 YBCO/123 复杂，成本也要高一些。



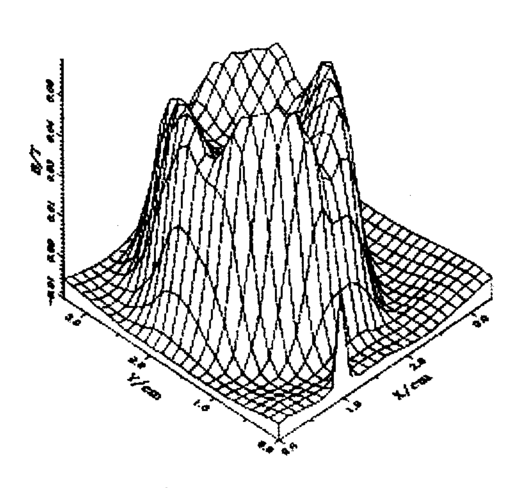


图 14.1-37　YBCO 块材不同晶体取向的俘获磁场分布图

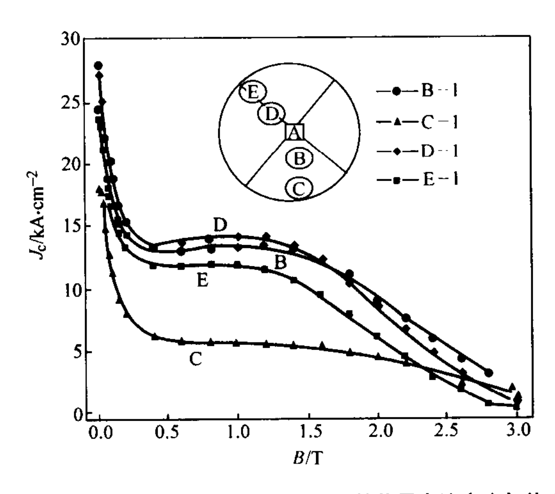


图 14.1-38　YBCO/123 大畴块材不同部位的临界电流密度与外磁场的关系（插图给出圆形块材的取样位置，A 是籽晶区）

3.2.3　高温超导（HTS）薄膜材料

前面图 14.1-31 表明：YBCO/123 用熔融织构生长法（MTG）获得的块材，其临界电流密度高出烧结块近两个数量级；而用外延生长获得的薄膜，因它具有近乎单晶的、更好的晶体取向性，其临界电流密度又比 MTG 块材高出将近两个数量级。这一优良的超导电流/磁场特性，加上超导薄膜特有的低的微波表面电阻（在 10 GHz，77 K 时 $R_s < 1\ m\Omega$），高温超导薄膜成为高温超导体在电子学方面应用的主要物质基础。

（1）HTS 薄膜材料的基本构成

优质的高温超导薄膜，是研究开发高温超导电子器件、走向器件应用的关键。研究制备高温超导薄膜的主要方向：

1）提高薄膜的 T_c，达到 90 K 以上；

2）提高薄膜的 J_c，达到 $10^6\ A/cm^2$ 以上（77 K，0T）；

3）在低微波损耗的衬底上生长优质高温超导薄膜；

4）制备大面积薄膜（$D > 50$ mm），具有优良的表面性能，微波表面电阻 $R_s < 1\ m\Omega$（10 GHz，77 K）；

5）制备超导结、无源微波器件及超导量子干涉器（SQUID）；

6）在多晶基片上沉积厚膜，用于功率器件。

表 14.1-6 给出了高温超导薄膜用的材料及它的临界温度、主要制膜方法及其薄膜应用领域。铋系薄膜主要是 2212 相和 2223 相；铊系薄膜则主要是 2212 相，用来开发无源电子器件。

表 14.1-6　高温超导材料的制膜方法及其薄膜应用

材料	T_c/K	薄膜沉积技术	应用
Y（RE）BaCuO 123	85 ~ 95	原位：溅射，PLD 蒸发，外处理	RF 器件 约瑟夫森结
BiSrCaCuO 2201，2212，2223	10 ~ 115	原位：溅射，PLD 蒸发	约瑟夫森结
TlBaCaCuO 1201，1212，1223，2201，2212，2223	20 ~ 125	1212：原位溅射 外处理	RF 器件
HgBaCaCuO 1201，1212，1223	95 ~ 133	外处理	

毫无疑问，YBCO/123 是高温超导薄膜用的主要材料，它较小的传导各向异性，磁场下的高临界电流和高化学稳定性，以及它比其他铜氧化合物超导体更容易制得高质量和单相的超导薄膜等优势，确立了它被首选的地位。

高温超导体是一种铜氧化合物，合成时需要氧。在薄膜生成过程中是通过与阳离子一起在基片上经气体撞击而注入氧的。图 14.1-39 给出 YBCO 体材料的氧压与温度的热力学稳定性相图。其中重要的一点是：为获得稳定的 YBCO 薄

膜，工艺过程中必须保持一定的最小氧压。低于图中的 d_1 线，YBCO化合物是不稳定的，会分解；高压（d_2 线以上）也会发生分解。YBCO/123薄膜是一个非平衡的生成过程，合成的很可能是个亚稳定的相。

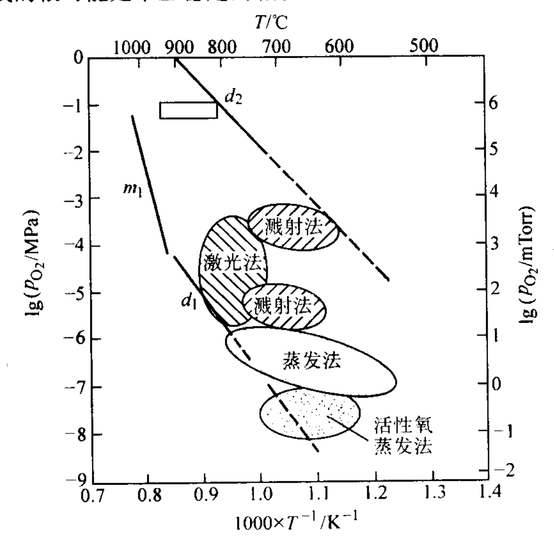


图 14.1-39 YBCO氧压与温度的热力学稳定性相图
椭圆阴影区表示能成功用原位法生长YBCO超导薄膜区域，长方区表示用于外处理法（ex-situ）生长超导薄膜区域

外延生长：高温超导体呈明显的各向异性，超导电流是在 ab 平面沿 $Cu-O_2$ 层流动的，而对于YBCO薄膜电子器件中的电流流动是沿基片平面进行的，因此YBCO薄膜晶粒必须是 ab 面平行基片平面的、沿 c 轴的外延生长，以获得很好的平面取向性（in-plane alignment）和 c 轴取向性（out-of-plane）。

基片材料：表14.1-7给出高温超导薄膜常用的基片材料及相应采用的隔离层材料；表14.1-8是几种常用基片材料的主要参数。

表 14.1-7 高温超导薄膜用的基片及相应隔离层

基片	取向	隔离层
$SrTiO_3$	(100)	不用 CeO_2
$LaAlO_3$	(100) 赝立方	CeO_2 不用
MgO	(100)	不用 $SrTiO_3$
Zr(Y)O_2 (YSZ)	(100)	CeO_2 Y_2O_3
Al_2O_3	(1 $\bar{1}$02)	CeO_2 MgO
Si	(100)	YSZ/Y_2O_3 YSZ/CeO_2

表 14.1-8 几种常用基片的参数

基片	晶格常数/nm	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	介电常数
$SrTiO_3$	$a=0.3905$	8.6	310 1 900
$LaAlO_3$	$a=0.3788$	10	16 16 16
MgO	$a=0.4203$	13.8	9.87 9.6 —

续表 14.1-8

基片	晶格常数/nm	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	介电常数
Zr(Y)O_2 (YSZ)	$a=0.516$	10	26 25 25
Al_2O_3	$a=0.4763$ $c=1.3003$	8.6 (// c) 7.8 (⊥ c)	9.5~11.5

基础研究经常用 $SrTiO_3$ 基片，它的热膨胀和晶格参数能与大多数高温超导体很好匹配。但它的介电损耗很大，单晶尺寸小、价格贵，故实用研究都用 $LaAlO_3$ 基片替代 $SrTiO_3$ 基片，$LaAlO_3$ 的介电损耗小得多。MgO基片的介电损耗很小，是最好的高温超导薄膜用的基片。MgO和 $LaAlO_3$ 都已商品化，基片尺寸可以达到50 mm直径。

为了满足研究超导-半导体混合集成电路的需要，以硅和蓝宝石作基片制备HTS薄膜引起人们的兴趣。人们优先选择硅作衬底材料，一方面因已有生产高质量硅晶体的成熟技术，另一方面是很可能需要高温超导体和半导体微电子器件在同一片上集成。在无源微波器件应用领域，Al_2O_3 蓝宝石是理想的衬底材料，因为它具有小的介电常数、低微波损耗和良好的热导性等特点，而且价格低廉。然而，硅片和 Al_2O_3 蓝宝石很难直接用于制备高温超导厚膜，因两者与高温超导体的热膨胀匹配不好，这使超导薄膜容易产生微观裂纹。一般在硅片上生长YBCO超导薄膜的厚度不超过50 nm，在 Al_2O_3 蓝宝石上生长的超导薄膜厚度不超过600 nm。

隔离层：通常在高温超导薄膜YBCO生长之前，在基片上先沉积一层"隔离层"，以阻止衬底与超导薄膜之间的界面扩散反应，同时这种缓冲层在晶格匹配上能更好地起到诱导高温超导薄膜的外延生长作用。

在 $SrTiO_3$ 和 $LaAlO_3$ 基片上用 CeO_2 作隔离层，能抑制 a 轴形核，促进YBCO沿 c 轴外延生长。在YSZ和r-面的蓝宝石基片上用 CeO_2 作隔离层，也能促进YBCO沿 c 轴外延生长，并限制潜在的薄膜高角晶界产生。在Si基片上用YSZ作隔离层，能防止Si与HTS的化学反应和促进外延薄膜的生长。

(2) HTS薄膜材料的工艺分类

大多数现用HTS薄膜制造方法都是在沉积薄膜的同时生成了铜氧化物晶体结构，通常称这为原位生长法（in situ），它无需经氧后处理退火来制备超导薄膜。化学蒸发沉积方法也属原位生长法。

历史上早期的方法是需要后晶化退火处理的，这方法因不能制作多层结构材料，适用范围有限，现今已少用。但对Tl系和Hg系材料，因高的铊和汞的蒸气压，不可用一般原位生长法，而仍采用此法。

其他还有溶胶-凝胶法（sol-gel）、等离子雾化沉积和液相外延法（LPE），这些大多用于制作1 μm以上的厚膜。

1) 原位生长法（in situ） 原位法中的物理气相沉积（PVD）是现在制备HTS薄膜的常用方法。这主要是指溅射法和激光消融法（脉冲激光沉积法PLD）。这两种方法大多用单靶即可完成，因此相对简单（制靶也方便且价廉），薄膜质量相对稳定可靠，工艺重复性好。

共蒸发和分子束外延（MBE）有一定难度，因为在高真空系统中难以得到适宜和有效的氧化性环境。目前共蒸发法已经解决这一难点，制出了高质量、大面积的HTS薄膜。

常用PVD原位法制备HTS/YBCO超导薄膜的几种主要工艺如下。

① 溅射法 同轴磁控法，偏轴磁控法，倒圆筒磁控法，离子束溅射。

② 激光消融法　同轴法，偏轴法，激光分子束外延。

③ 蒸发法　快速闪蒸法，活性蒸发法。

2）外处理法（ex situ）　后退火生长法，又称外处理法。即将正确成分的金属元素，以非晶或多层膜的方式，先沉积在基片上（通常它是含氧或氟的化合物）；而后在空气或氧气中进行高温退火（对 YBCO 大约是在 850℃以上），生成 HTS 相外延膜。

此法常用于含有 BaF_2 的 HTS 先驱膜。即先用常规的溅射或蒸发法，沉积出含有 BaF_2 的先驱膜；而后外处理，在含水（H_2O）气氛下退火，除去氟，生成 HTS 薄膜。

外处理法的合成过程是在高氧压和高温下进行的，处在图 14.1-39 热力学稳定性相图中的上左方的长方区。

进一步研究表明，采用低温外处理法及低氧压，也可以达到类似原位生长法的效果。

（3）HTS 薄膜材料的制造技术

1）溅射法　溅射法在金属沉积技术中是非常普遍地被应用的。对于 HTS/YBCO 薄膜而言，实践表明磁控溅射镀膜技术适用于大面积沉积，能获得优良的薄膜表面质量和稳定的超导性能。

在溅射一个氧化合物靶时，最严重的问题是负离子轰击效应。这种效应有时引起几种严重后果，例如靶和被沉积薄膜的化学成分出现大的偏差，与衬底基片的互扩散以及薄膜单晶性能下降。避免这个问题的一种有效方法是选择特殊的溅射结构系统，把基片放在负离子流区域之外。可采取偏离中心（off－center）、偏轴（off－axis）或对靶偏轴（double gun off－axis）等不同的溅射系统。

图 14.1-40 给出同轴溅射（on－axis）和偏轴溅射（off－axis）两种溅射沉积系统示意图。这些特殊结构系统能够在很宽的基片温度、溅射气压及沉积速率范围内，保证被溅射薄膜的化学组成。

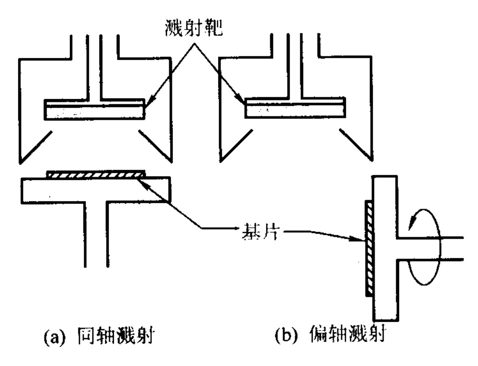


图 14.1-40　溅射沉积法示意图

但对于一个 5 cm 的基片，用 5 cm 的单靶在偏轴放置时，采用旋转基片的扫描方法，沉积速率很低。沉积几百纳米（nm）需几小时，这不仅是因为氧的沉积比金属元素慢，而且是与偏轴的几何位置有关。改用大靶和几个溅射枪同步沉积，能大大提高沉积速率。

当调整好溅射沉积的各个工艺参数后，偏轴溅射能制得有很好外延结晶和表面质量的 YBCO 超导薄膜。不过偏轴溅射的基片加热要比其他方法复杂些。

2）激光法　脉冲激光沉积法（PLD）是较新的技术，适用于高氧压沉积；特别可用于 HTS 电子学器件需要的多元氧化物和氮化物的沉积。

激光蒸发镀膜方法最突出的优点是能够简便地使薄膜的化学组成与靶子的化学组成达到一致。另一优点是能够控制薄膜的厚度，这种控制很容易用打到靶子上的激光脉冲次数来调节。

目前常用的激光源有 KrF（λ = 248 nm），ArF（λ = 193 nm），XeCl（λ = 308 nm）。在沉积薄膜时，激光束聚焦在旋转的、经过烧结的 YBCO 靶上，激光束斑尺寸大约 10 mm^2，沉积时的氧压约为 26 Pa。

激光沉积法的一个特有问题，也是一个弱点，是被沉积的薄膜上常含有许多微米尺度的微细颗粒（boulders），使薄膜的表面性能受到影响。这种小颗粒源自靶材，采取改进措施，如经常抛磨靶子、减小激光束斑尺寸、机械限幅羽辉等，能明显减少薄膜中的此类有害微细颗粒。

PLD 在小面积沉积时，其沉积速率可达到每秒数十纳米。大面积沉积需要采用一些新技术，例如在基片上作激光扫描、移动或旋转基片等。

基片加热：通常是将基片用银胶粘在金属加热器的表面进行加热。对于大面积基片，需要采用偏轴技术（图 14.1-41）：将大基片平行于激光羽辉装在一黑箱加热器内，基片作旋转运动。这种黑箱加热器还可做到基片两侧面进行同步沉积。这种偏轴法沉积速率很慢，通常会比同轴法沉积速率慢 10 倍。

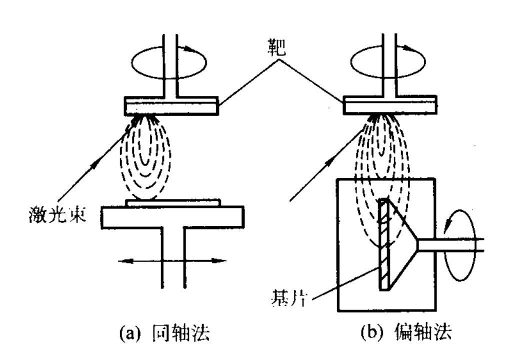


图 14.1-41　激光沉积法示意图

3）蒸发法　传统的金属薄膜蒸发沉积技术可用来制备高温超导 YBCO 薄膜；不同的是对于 YBCO 薄膜生长，需要有适宜的氧分压。

常用的蒸发沉积技术称作快速闪蒸法（flash evaporation），即采用小量组元蒸发，金属流不是连续恒定的。可以用 YBCO 粉末，以小颗粒状输入到蒸发源中蒸发。因快速蒸发沉积不可能充分吸氧，一般情况下薄膜需要进行后氧化退火热处理。

本方法优点是可以沉积大面积超导薄膜。德国人开发出一种具有大面积加热器的共蒸发技术，如图 14.1-42。这是用一黑箱型旋转圆盘加热器（类似于图 14.1-41 偏轴法中 PLD 所用的黑箱加热器），另外再加上一个扁平的氧化盒。氧化盒与蒸发区之间有很好的动密封，使得氧化盒与蒸发区之间可以有不同的气体压力（达到 1 000∶1）。这样，低压的蒸发区可以保证热蒸发源的稳定性。用此技术已能生产直径 200 mm、均匀的 YBCO 大尺寸薄膜。这一工艺流程比其他 PVD 方法的产量更高，成本更低。

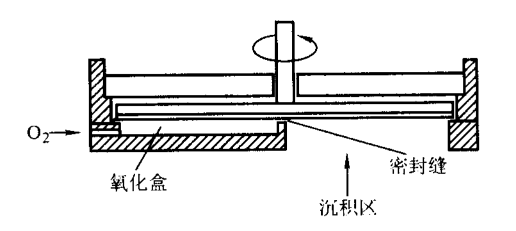


图 14.1-42　大面积 YBCO 超导薄膜的共蒸发沉积法加热器示意图

4）材料的成分控制与显微结构

① 成分控制　图14.1-43给出共蒸发沉积YBCO超导薄膜的微观形貌与化学成分的关系。一般认为YBCO薄膜的生长应控制在成分略为富钇和富铜的区域，这样得到的薄膜超导性要优于1:2:3化学计量比的成分；而富钡区成分则会降低超导电性。这一结论对于原位法或蒸发法都是正确的。

② 显微结构　铜氧化合物高温超导薄膜的质量与其微结构有关，特别是与薄膜微观缺陷和生长形貌密切关联。一种常见的YBCO生长结构是由螺型位错生长起来的螺旋显微结构，图14.1-44是一个螺旋结构的扫描隧道显微镜（STM）照片。这一结构对磁通有很好的钉扎作用，从而有助于提高超导薄膜的载流能力。现在YBCO薄膜的载流密度 J_c 已超过 2×10^6 A/cm^2（77 K，0 T），在低温下超过 10^7 A/cm^2。

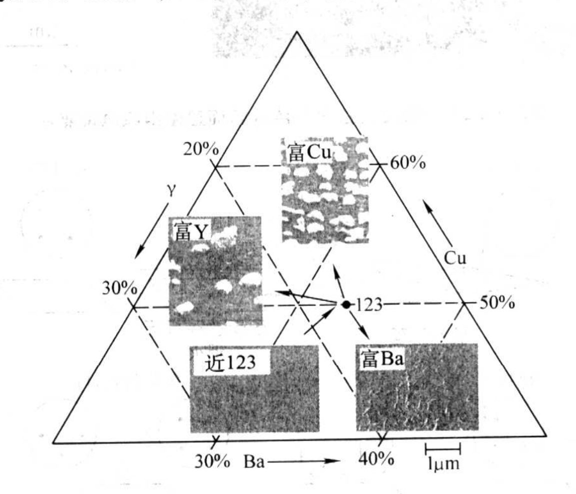


图14.1-43　共蒸发沉积YBCO超导薄膜的形貌与成分的关系

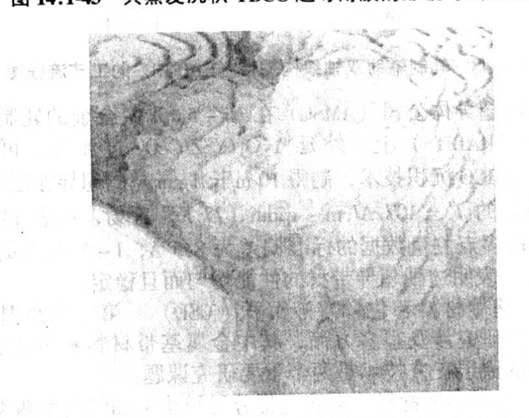


图14.1-44　激光沉积YBCO超导薄膜螺旋结构的STM像

3.2.4　钇系（YBaCuO）涂层导体

钇系YBCO/123涂层导体（coated conductor，CC导体），是在柔性金属基带上，沉积具有优良取向性的YBCO超导膜，做成实用超导长带，称“第二代高温超导带”，它具有比BSCCO/Ag（第一代高温超导带）好得多的超导电磁特性。

（1）YBCO涂层导体基本概念

在超导材料中，高温超导YBCO/123要比低温超导NbTi和 Nb_3Sn 的载流性能好。图14.1-24显示YBCO：Ni/YSZ的1 μm厚膜，在4.2 K温度下，其超导临界电流密度优于低温超导材料 Nb_3Sn，尤其在10T以上的高磁场环境下更为优秀。

在高温超导体中，YBCO/123有较高的不可逆场，它的载流性能比BSCCO要好，在高磁场下更为突出（图14.1-45）。而在YBCO/123高温超导体中，薄膜材料以其良好完整的外延取向晶体结构，表现出有最高的性能参数。但YBCO薄膜是生长在单晶基片上的，这种基片昂贵、尺寸有限、不能弯曲、力学性能很差。如果能在有柔性且便宜的金属基带上连续沉积生长出YBCO超导体，并具有高的临界电流密度，这样的超导材料称为第二代高温超导带材。显然这种带材对于超导强电技术各领域的应用有着巨大的吸引力。

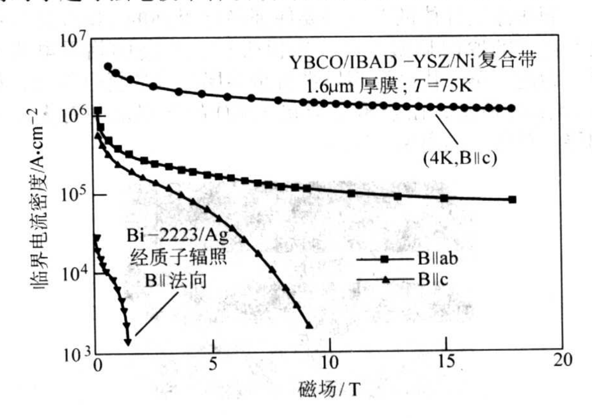


图14.1-45　Y－123与Bi－2223在磁场下（75 K）的临界电流密度比较。Bi－2223/Ag带材经质子辐照处理，外场垂直带面；同时列出YBCO复合带在4 K低温下的性能

由于材料的晶体结构特性不同，不能采用通常形变加工热处理工艺生长取向良好的YBCO超导体，即不能像BSCCO那样采用Ag包套的PIT工艺制备YBCO带材。

YBCO第二代高温超导带材的制造工艺研究，始于20世纪90年代初。1995年美国LANL在多晶镍合金基带上通过离子束辅助沉积（IBAD）技术，沉积YSZ过渡层和外延YBCO取得突破，形成了第二代高温超导带材的IBAD法制造原则。

随后，美国ORNL用轧制形变和再结晶退火获得有稳定立方织构的金属基带，而后在织构基带上沉积过渡层和外延YBCO，创立了第二代高温超导带材的轧制辅助双轴织构基带（RABiTS）法制造原则。

YBCO第二代高温超导带材的研究开发一直受到各国重视。表14.1-9是已经研制得到的若干第二代高温超导带材的性能。

表14.1-9　已制得的若干YBCO第二代高温超导带材的性能

研制单位	带长	方案	YBCO沉积方法	J_c 和 I_c（77 K，sf）①
美 AMSC	10 m	RABiTS	MOD	107 A
美 IGC	10 m	IBAD	PLD/MOCVD	106 A
日 Fujikura	46 m	IBAD	PLD	0.5×10^6 A/cm^2，74 A
德 U Gottingen	10 m	IBAD	PLD	2.2×10^6 A/cm^2，78 A

① 除德国Gottingen大学带宽是4 mm外，其他均为标准带宽1 cm。

由于YBCO带材不采用Ag包套的PIT工艺制备，因而省去了贵金属银，它的产品价格就有可能比BSCCO带材便宜。预计到2005年后，涂层导体在77 K使用时，价格将是$ 50/kA·m，而在20～60 K下的价格是$ 30/kA·m，这将比铋系第一代高温超导带材约$ 200/kA·m（77 K）（2003年价格）便宜了许多。而到2010年后，第二代钇系超导带价格还可能降到上述的四分之一。

第十届国际超导工业高级会议（ISIS－10，2002年）预测：到2005年，会有百米长的钇系第二代高温超导涂层导体带材问世，并将用来研究绕制高场线圈型小磁体和示范性输电电缆；到2010年，会研制出长度达千米、传输电流能

力达1 000 A/cm - width（带宽1 cm）的钇系第二代高温超导带材。有人议论未来的YBCO/123第二代高温超导带将会在很大范围内、甚至完全取代BSCCO/2223第一代高温超导带材。

（2）YBCO涂层导体制备方法

制作涂层导体的关键是要保证最终得到的YBCO超导体具有高度的取向显微结构，确保带材具有高的临界电流密度。为此，第二代高温超导带材是多层结构的复合带材，如图14.1-46所示，在金属基带和YBCO超导层之间有多个中间层（总称“隔离层”buffer）。

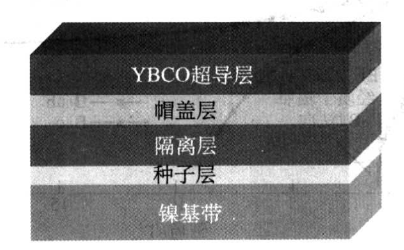


图14.1-46 YBCO/123第二代高温超导带材多层结构的断面图

第二代高温超导带材主要有两种制造技术方案：金属基带是采用无织构的多晶带，则大多要采用离子束辅助沉积（IBAD）方案；金属基带是用轧制形变和再结晶退火获得立方织构取向的，则称轧制辅助双轴织构基带（RABiTS）方案。

YBCO/123超导层和隔离层的涂覆沉积工艺是参考沿用了各种高温超导膜的制造技术，包括激光沉积（PLD）、磁控溅射、共蒸发、化学气相沉积（MOCVD）、液相外延（LPE）、表面氧化外延（SOE）、溶胶 - 凝胶法（sol - gel）和化学溶液沉积CSD等。

1）离子束辅助沉积（IBAD）技术　金属基带采用无织构多晶带。通过离子束辅助沉积（IBAD）技术在无织构金属基带上首先沉积一薄层有取向织构的隔离层（种子层）。这一隔离层有两个作用：一是改善金属基带与YBCO超导薄膜之间的晶格匹配；另一是防止金属基带与YBCO之间的扩散反应。通常用化学惰性的钇稳定氧化锆（YSZ）做此隔离层。

离子束辅助沉积是通过携能离子对薄膜生长中的一些因素进行控制。在沉积过程中有两个离子束通入真空室：一束高能离子轰击YSZ靶材，使其溅射获得YSZ膜；另一束低能离子以一定的角度直接轰击正在沉积膜的基板，使YSZ膜在所需的面及其取向加强生长，抑制摧毁生长中不需要的面及取向，最终获得双轴取向的YSZ膜。IBAD的这种定向离子束对不同取向的晶粒进行选择性溅射的结果，导致在多晶金属基带上生长出了高度织构的取向过渡膜；而后可以直接用激光沉积法在YSZ上外延制备高质量的超导薄膜。所得YBCO/123薄膜的临界电流密度达到10^6 A/cm^2（77 K，0 T）数量级。

图14.1-47是YBCO/123多层膜的断面组织电镜照片：样品带长1 m，由Ag保护层—YBCO超导层—CeO_2过渡层—IBAD/YSZ种子层—Ni合金基带组成。YBCO超导膜厚1.5 μm，晶体取向性很好，超导载流 I_c = 122 A，J_c = 1.1 × 10^6 A/cm^2（75 K，自场）。

日本开发出大型IBAD设备，能制备长度达到60 m的、沉积有$Gd_2Zr_2O_7$过渡层的镍合金基带，计划用它制出的YBCO百米超导长带，研究绕制30 - 50Tesla的组合实验强磁体。

2）轧制辅助双轴织构基带（RABiTS）技术　IBAD技术在沉积双轴织构过渡层中，是通过离子碰撞使晶体择优取向生长，这一过程缓慢且复杂，将其用于长带制备有一定的难度。于是人们希望能把金属基带先期制成具有稳定立方织构的、长尺度的金属基带，而后再用这种织构金属基带去沉积生长各种有取向性的隔离层和超导膜，这统称RABiTS法，其流程如图14.1-48。金属通过轧制形变和热处理来生成织构是一门传统技术，已有许多成功的实践经验可供借鉴。

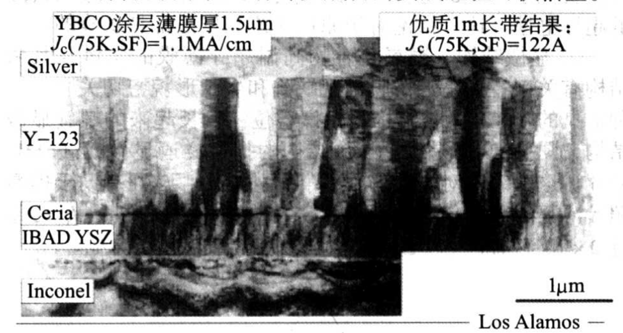


图14.1-47 YBCO/123多层膜的断面显微组织电镜照片

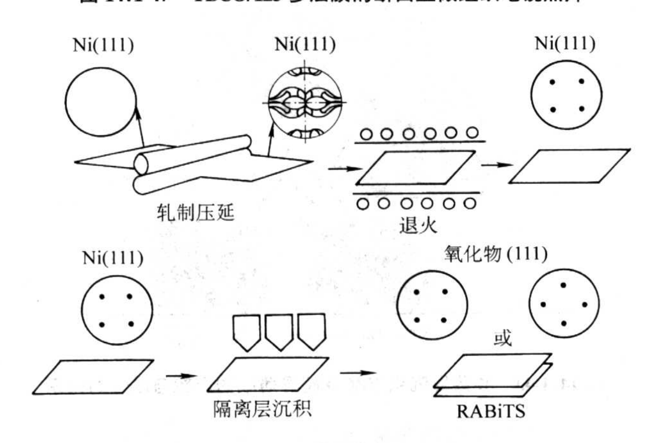


图14.1-48 轧制辅助双轴织构基带（RABiTS）的工艺流程图

美国超导体公司（AMSC）在Ni - 5at%W合金的轧制织构基带（RABiTS）上，外延Y_2O_3/YSZ/CeO_2过渡层，再用“BaF_2”YBCO沉积技术，制得10 m长1 cm宽的超导涂层带；全长测量的 I_c = 107 A/cm - width（77 K，自场，见表14.1-9）；分段多点测量数据的标准偏差为8.5 A，I - V曲线的 n 值是21，表明这种超导带材的性能均匀而且稳定。

3）基带材料和化学溶液沉积（CSD）　第二代高温超导带材的研究涉及很多方面，其中金属基带材料和过渡层、超导层的涂层工艺技术是两个重要研究课题。

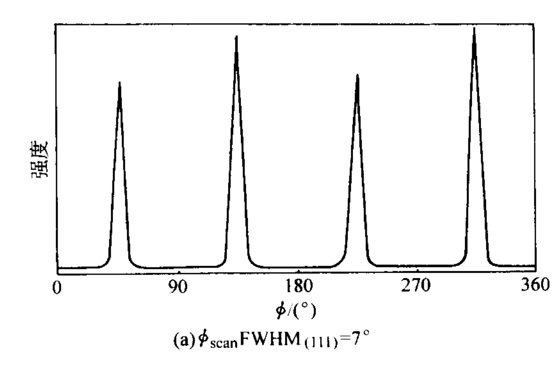
① 金属基带材料　金属基带分无织构型和织构型两类。

无织构型金属基带有Fe基不锈钢和Ni基Hastelloy合金等材料。使用时，先在金属基带上沉积一层有取向织构的过渡层（隔离层）。

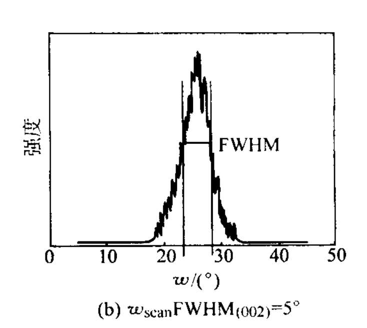
织构型金属基带是先由多晶金属带通过传统的轧制形变和热处理，生成稳定的强取向立方织构显微组织（RABiTS法）；而后各种氧化物过渡层和YBCO超导膜在织构金属基带的诱导下外延生长而成。这一方法目前用得较多。

织构金属基带在全长范围内要具有与YBCO/123相匹配的{001} <100>强立方织构，并与各种氧化物涂层膜间有很好的化学相容性。再则要求金属基带有高的力学性能、低居里点、低导磁率、高的电阻率（低交流损耗）、高抗氧化性、热稳定性和平整光滑的基带涂覆工作表面。

镍和镍基合金具有最佳综合性能，纯Ni易于生成良好的取向织构，与CeO_2、YSZ等多种过渡层有很好的相容性。图14.1-49显示纯Ni织构基带的良好平面取向织构和C轴取向性，立方织构度达到99%以上。



(a) $\phi_{scan}FWHM_{(111)}=7^\circ$



(b) $w_{scan}FWHM_{(002)}=5^\circ$

图 14.1-49 纯 Ni 金属基带的取向织构

但纯 Ni 带材的拉伸强度低，受力易出现微裂纹；具铁磁性和低电阻率，不利于在磁场和交流及高频下应用；抗氧化性差，易生成（111）NiO，破坏涂膜层的纯立方织构。

选择适当的镍合金填加元素，能改善基带材的力学性能，增加抗氧化性和热稳定性，并提高电阻率和降低居里点。CuNi30 合金，无磁性，易加工，强度和热强性差。已工业化的 NiFe50 合金，呈铁磁性，抗氧化很差，薄带材的表面质量粗糙。NiCr14 和 NiV12 合金，无磁性，但抗氧化性差，易生成氧化物杂相，退火时因热浸蚀易产生明显的晶间沟槽（Groove），影响后续涂层质量。

钨是镍基合金很好的强化和热稳定性添加元素，呈弱的顺磁性，因此 NiW 二元合金和 NiWCr 三元合金可用作涂层导体的金属基带。用 NiW5 合金织构基带做的复合涂层导体，在承受 0.47% 的轴向应变下，其 YBCO 超导层的 J_c 达到 1.2×10^6 A/cm^2（76 K）。

NiCr8W4 合金在液氮温度呈无磁性，具有高电阻率和高力学性能，屈服强度接近 200 MPa。在承受机械应力下，不易变形，防止了超导载流能力退化。这种基带因强度高，可在减薄厚度使用，降低复合导体的非超与超导面积比，提高工程电流密度 J_e 值。NiCrW 三元合金有最佳的抗氧化和热稳定性，这一特点使基带不易出现氧化物杂相。在该基带上经多次沉积，得到 YBCO 复合涂层导体，其 YBCO 膜的 ϕ_{scan} $FWHM_{(103)}=6.5^\circ$，具有良好的平面取向性。

② 涂层工艺技术 YBCO/123 超导层和隔离层的涂层沉积工艺技术参考了各种高温超导膜的制造技术，如激光沉积(PLD)、磁控溅射、共蒸发、化学气相沉积（MOCVD）和化学溶液沉积 CSD 等。

其中化学溶液沉积（CSD）工艺，是一种溶液涂覆沉积制膜技术，简便高效、成本低廉，适合产业化操作。它是将预先制备好的 YBCO 超导先驱体有机溶液涂覆在基片上，再进行有机物的低温热分解和涂层的高温晶化，最后涂膜在低温下氧化处理获得超导电性。因常用三氟酸盐的有机金属沉积制膜，故又称 TFA－MOD 法。这一工艺是在非真空系统下操作，能做到连续、快速和低成本，工艺重复性好。已经做出具有良好超导电能的 YBCO 带材。

TFA－MOD 工艺前期基本流程是：将按 YBCO/123 化学计量比的 Y、Ba、Cu 醋酸盐溶解在三氟醋酸水溶液中，并在空气中低温干燥制得蓝色生粉，再重溶于甲醇溶液获得低黏度的超导先驱体有机溶液。随后，在室温下通过甩涂法，往基片上涂覆先驱体有机溶液。

TFA－MOD 工艺后期是十分关键的热处理过程，基本流程由三阶段组成：先是在 200～250℃潮湿氧气氛中进行低温热分解，这一阶段要使反应完善，防止快速升温，避免产生成分偏析；接着在潮湿气氛下升温至 700～830℃作高温晶化处理；最后在 450℃、0.1 MPa 氧压下作低温氧处理，此时 YBCO 涂层晶体由四方结构转变为正交超导相。

化学溶液沉积（CSD）工艺获得的超导带材的超导电性目前还比较差，有待进一步努力提高。

3.2.5 其他高温超导材料

（1）铊系和汞系铜氧化合物超导体

铊系 Tl－Ba－Ca－Cu－O 的薄膜材料能够用各种沉积工艺在单晶基片上生成。可以直接采用粉末烧结靶，在 Ar 气气氛下溅射，而后在一定的氧化铊分压下，分两步后处理生成 TBCCO/2212 超导薄膜。

另一种较为安全的方法称 Tl_2O_3 蒸发法，或叫“铊化法”。采用 BaCaCuO 或 SrCaCuO 作靶，经任何沉积工艺做成先驱膜，而后在 Tl_2O_3 蒸气下热处理，Tl_2O_3 扩散至先驱膜反应生成 TBCCO 超导薄膜。这一工艺优点是在真空室中沉积先驱膜时没有 Tl_2O_3 污染。

用先驱膜加后处理工艺、在 $LaAlO_3$ 单晶基片上制备的 TBCCO/2212 双面薄膜：T_c 最高达到 108 K；J_c 超过 1×10^6 A/cm^2，最高达到 7×10^6 A/cm^2（77 K，零场）；微波表面电阻 R_s 小于 1 mΩ，最优达到 0.25 mΩ（10 GHz，77 K）。

铊系薄膜材料已能批量生产用于超导微波器件，如移动通讯基站中的滤波器。

汞系 Hg－Ba－Ca－Cu－O 超导体可由高压生成，处于研究阶段。

采用一种常规（非高压）阳离子置换工艺制作 HgBaCaCuO 超导薄膜取得成功。它以铊系 TlBaCaCuO 的薄膜作为先驱膜，而后在 Hg 蒸气中热处理，以 Hg 置换 Tl，生成了高质量的 HgBaCaCuO 超导外延薄膜。制得的外延 HBCCO/1212 薄膜，T_c 达到 124 K，载流密度 $J_c=3.4\times10^6$ A/cm^2（77 K，零场）和 $J_c=1.4\times10^6$ A/cm^2（100 K，零场）。

（2）MgB_2 超导带材

2001 年 1 月，日本发现 MgB_2 在 39 K 显现出超导电性。MgB_2 是二元金属间化合物，在理论上 MgB_2 超导体仍处在 BCS 理论的框架之内，但却超过了 BCS 理论预测的所能达到的最高临界转变温度。与高温铜氧化物超导体相比，它的结构比铜氧化合物高温超导体简单得多，有同低温超导体 Nb_3Sn 一样出色的晶间连接性能，避免了超导晶粒间的弱连接行为。由于没有弱连接，小的各向异性，密度近于铝，组成元素资源丰富，因此具有极好的研究开发价值。

MgB_2 容易用传统的加工技术做成线带材或膜片。可以用类似 BSCCO 的 PIT 技术来制造 MgB_2 超导线材，工艺关键是要调整热处理气氛，即保护性气氛下的烧结热处理制度。另外要仔细选择金属外包套材料，通常可选铁、铜、镍等金属作为包套材料。

MgB_2 具有很好的超导电性：$T_c=39$ K，上临界磁场 H_{c2} 约为 20 Tesla（4.2 K），临界电流密度 $J_c=2\times10^5$ A/cm^2（4.2 K，零场）。另外 MgB_2 的原料廉价易得，制备工艺简单。因

此对于磁共振成像（MRI）、超导变压器等高磁场仪器装置，当它们应用操作在温度 20～30 K 的低温区域时，MgB_2 超导体可能成为铜氧化物高温超导体的强有力竞争对象。

4 应用举例

超导体的零电阻效应显示了其无损耗输送电流的特性，因此，用于大功率发电机、电动机，将会大大降低能耗和体积小型化。用于潜艇的动力电机系统，会提高潜艇的隐蔽性和作战能力。用于交通运输领域，一种新型的承载能力强、速度快的超导磁悬浮列车和超导磁推进船会给所有人带来很大方便。此外，超导技术在科学研究的大型工程上（回旋加速器、受控热核反应装置等）都有很多应用。

超导在上述强电领域的应用，就原理上说大多都是超导磁体的不同应用。超导磁体系统的如此广泛应用，是因为与常规电磁铁相比，它具有更好的经济和运行特性，在许多场合下，它提供了一种甚至是惟一可取的技术解决方案。

超导体在电子学弱电领域中，利用超导隧道效应，制造出了最灵敏的电磁信号探测元件和高速运行的计算机元件。超导量子干涉磁强计可以测量地球磁场几十亿分之一的变化，能测量人的脑磁和心磁，可用于地质探矿和地震预报。

4.1 超导在强电领域的应用

4.1.1 实验室用超导磁体

超导技术用于磁体系统具有显著的优点：①不需要铁心，与常规磁体系统相比，绕组的许用电流密度要高得多，其重量可轻 1～2 个数量级，并且体积紧凑得多。②由于绕组中实际上完全没有焦耳损耗，超导磁体系统的耗电量同样也比常规系统低 1～2 个数量级。③超导磁体系统可以获得更高的磁场，很容易做到 4～6 T；常规带铁心磁体的场强不超过 2 T。

20 世纪 60 年代第一根超导材料研制成功后的第一个应用，就是做成实验用的小型超导螺旋管磁体。现在已有多种结构、各种组合和不同冷源的小型低温超导磁体在各实验室运行，最高中心磁场达到 20 T。

图 14.1-50 给出用 G－M 制冷机（一种结构简单、运转可靠的小型低温制冷机）直接冷却的小型低温超导磁体系统示意图，该系统的超导线圈磁体在低温端还采用高温超导 BSCCO/2223 棒材作电流引线以减小热损耗。

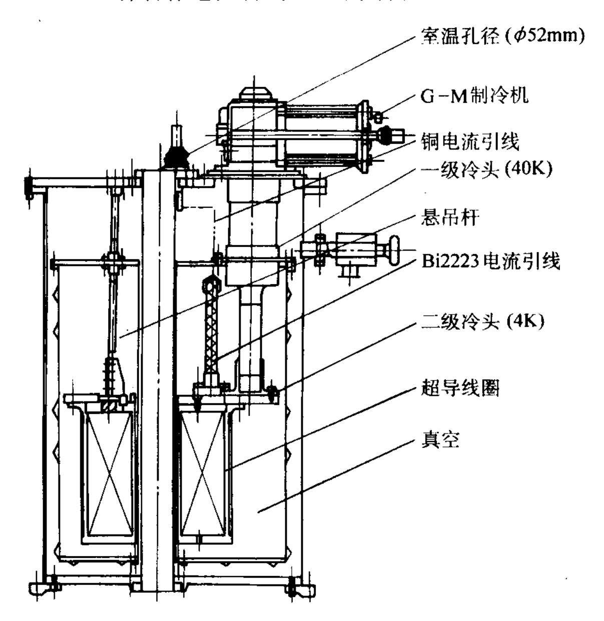


图 14.1-50 用 G－M 制冷机直接冷却的小型超导磁体系统示意图

用高温超导材料制作磁体也有很大进展，日本用 61 芯 Bi－2223 高温超导带材绕制了一个内径 80 mm、外径 292 mm 的高温超导磁体，在 20 K 下中心磁场达到 7 T。

考虑到 BSCCO 超导体的特点：它在低温液氦温区的强磁场中载流能力退降较少，因此可以用它与低温超导材料做成有很高磁场的低温组合磁体。一个由 Bi－2223 高温超导多芯带绕制的磁体，插入到由低温超导材料 NbTi 和 Nb_3Sn 做的复合磁体中，这个三重组合磁体在 4.2 K 时中心磁场达到 24 T 的极高记录。

4.1.2 超导电机

超导电机主要是指超导同步发电机和超导单极电机。

超导同步发电机与常规电机相比，具有效率高（比常规电机提高 0.5%～0.8%）、重量轻、体积小（可减小 1/3～1/2）和稳定性能好等优点。常规发电机中由于铁芯磁饱和的原因，磁通密度只有 2 T 左右；用 NbTi 超导线作电机绕组后磁通密度很容易达到 5 T。但只有大容量超导发电机（300 MVA 以上），经济上才有优越性，因此要研发大容量超导同步发电机。

由于超导线传输 50 Hz 工频电流时会产生交流损耗，目前研制的超导同步发电机只是转子励磁绕组采用超导材料绕制，定子电枢线圈仍采用常规导线。随着极细多芯复合交流用超导线材的开发，就可以研究定子绕组和转子绕组全部采用超导材料的全超导电机。

超导单极电机是一种没有换向器的超导直流电机。与常规直流电机相比，其体积、重量减少，且效率高、噪声低、过载能力大。超导单极电机的极限功率将比常规电机提高 10～20 倍，大功率单极机的效率可以高达 98%～99%。

超导单极电机可应用在需要较大容量直流电机场合，如冶炼工业、轧钢传动。也用作需要低压大电流的直流或脉冲电源，以及船舶的电力推进。目前超导单极电机的定子采用超导绕组，转子仍采用常规导体并处在室温下。

用高温超导材料研制的超导电动机已取得进展。2000 年美国 AMSC 与 Rockwell 合作，用 BSCCO/2223 高温超导带材完成一台示范电机，转速达每分钟 1 800 转，峰值载荷 1 600 马力，效率达到 97.1%。2001 年美国 AMSC 公司设计一台当时世界最大的高温超导电机，用 BSCCO 高温超导带材绕制，转速 1 800 r/min，峰值载荷 7 000 HP，满负荷时效率达到 97.2%。

图 14.1-51 是一实验（3.75 kW）高温超导同步电动机转子断面图，超导磁场绕组由 BSCCO/2223 高温超导材料做的四个跑道形线圈组成。

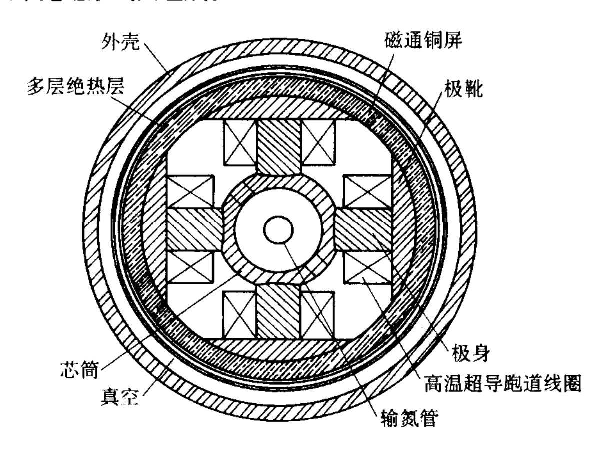


图 14.1-51 高温超导实验同步电动机转子断面图（1993 年）

4.1.3 超导限流器

超导限流器（故障电流限流器 FCL）能有效限制故障短

路电流。随着电力系统容量的日益增加，电网的短路功率和故障短路电流也随之增大，因而要求常规高压断路器的开断容量也相应增加，这就给电力系统的建设和运行带来很大困难。在电网中安装故障限流器是限制故障短路电流，降低断路器开断容量的有效措施。

利用超导体的超导/正常态转变特性，可以有效地限制电力系统故障时的短路电流；而且它还可以将故障检测、转换和限流集于一身，从而能快速和有效地达到限流作用。超导限流器的限流时间可小于百微秒级，是很有发展前景的电力系统的"保护"装置。

1996 年底，ABB 公司在瑞士安装了一台 1 MV·A 的高温超导限流器，进行了长期运行和性能试验，其屏蔽环筒是用 BSCCO/2212 超导体做成的。限流器顺利通过 60 kA 的短路电流试验，并表明它有限流作用。该限流器还进行长达 6 个月的长期运行试验，没有发现重大问题，只要在试验过程中补充液氮。目前正在研制 10 MV·A 封闭式制冷的限流器。

世界重视高温超导故障限流器的研究开发，预测它将成为最先得到实际应用的高温超导强电应用产品。

4.1.4　超导输电电缆

超导输电电缆具有截流能力大、损耗低和体积小的优点，是解决大容量、低损耗输电的一个重要途径。尤其是随着大城市用电量的日益增加，高压架空线和常规地下充油输电电缆受其容量的限制，已很难满足大城市电能传输的需求，而超导输电就显现出了巨大的优越性。

超导输电电缆有直流和交流两种，直流超导电缆没有交流损耗，输送同样功率的电缆尺寸较小。但如用于电力系统，则与直流输电一样，电缆两端需要有整流和逆变流装置。这样只有输电距离达一定长度时，例如在 200 km 以上，经济上才能显示出超导的优越性。交流输电电缆由于有交流损耗和绝缘层介质损失等问题，其额定功率将受到限制。但一般当输送容量达到 1 000 MW 以上时，交流超导输电电缆还是有竞争力的。

自 20 世纪 70 年代以来，各国相继开展低温超导电缆的研究工作。美国研制成三根 10 m 长和两根 115 m 长、330 MV·A 的 Nb_3Sn 低温超导实验电缆。由于当时超导线的价格较贵，同时又要在液氦温区下运行；在经济上，低温超导输电电缆的优越性并不明显，因此 80 年代后低温超导输电电缆的研究没有取得很大进展。

1986 年发现高温超导体后，许多国家相继提出高温超导输电电缆的研究计划。高温超导电缆采用液氮做冷却介质，不仅价格大大低于液氦，而且低温冷却系统更加简化，与其他输电电缆相比，是更有竞争力的。目前主要开展高温超导交流输电电缆研究，其目标是希望首先实现短距离（<500 m）、低损耗、高功率的输电。

1992 年美国 ASC 和 Pirelli 电缆公司合作开展了高温超导电缆的研制工作，研制了 30 m 长、3 000 A 的高温超导电缆。随后美国能源部与有关部门合作，研制三相 30 m 长、115 kV 的高温超导电缆，图 14.1-52 示出了该电缆的设计原理图。计划未来要制造 1 000 m 长的高温超导输电电缆。

目前高温超导材料 Bi－2223/Ag 长带已可满足高温超导电缆工业应用的需要。1998 年，中国成功地研制出 1 m 长、1 000 A 的高温超导电缆模型，它由四层多根中国自制 BSCCO/2223 带材螺旋状绕制而成。2004 年 4 月，在中国云南昆明的普吉变电站安装的、中国自己研制的高温超导电缆开始挂网试运行，电缆用国产 BSCCO/2223 超导带材制成，长 33 m、三相 35 kV、121 MVA，热绝缘的电缆由终端制冷供给液氮冷源循环制冷。

4.1.5　超导变压器

美国 ASC 和 ABB 公司已成功地将高温超导变压器应用于

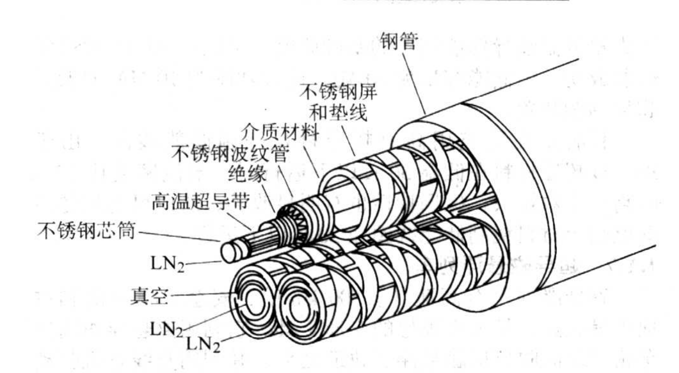


图 14.1-52　三相 115 kV 高温超导电缆示意图

瑞士日内瓦的供电网上（图 14.1-53）。变压器由 BSCCO 高温超导带绕制，输出功率为三相 630 kV·A，它将 18.7 kV 电压变换为 420 V。这个无油高温超导变压器使用液氮冷却超导线，可无阻地传送电能，减小绕组损耗。高温超导电力变压器比常规变压器的重量轻大约 30% ~ 50%。

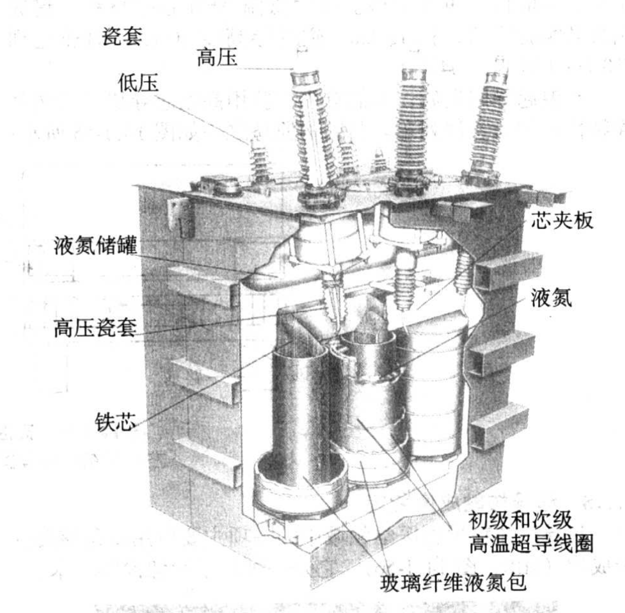


图 14.1-53　三相 630 kVA 高温超导变压器结构图

4.1.6　超导储能

超导储能是利用超导线圈将电磁能直接储存起来，需要时再将电磁能返回电网或其他负载。超导储能线圈所储存的是电磁能，它可传输的平均电流密度比一般常规线圈要高 1 ~ 2 个数量级，可产生很强的磁场，达到很高的能量密度，约为 10^8 J/m^3。与其他的储能方式如蓄电池储能、抽水储能和飞轮储能相比，有很多优点：

1）超导储能装置可长期无损耗地储存能量，其转换效率可高达 95%；

2）超导储能装置可通过采用电力电子器件的变流器实现与电网的连接，因而响应速度快，为毫秒量级；

3）超导储能装置除了真空和制冷系统外没有转动部分，装置使用寿命长；

4）超导储能装置建造不受地点限制，且维护简单、无污染。

超导储能装置一般由超导线圈及低温容器、制冷、变流装置和测控系统组成。超导线圈是超导储能装置的核心部件，它可以是螺旋管线圈或是环形线圈。

美国 Wisconsin 大学应用超导中心从 1971 年开始就进行

了大量低温超导储能装置的基础研究。美国LANL在1982年研制成功一个储能容量为30 MJ，最大功率为10 MW的低温超导储能装置。

目前正在研究用高温超导材料绕制储能线圈。由于BSCCO超导材料在低温30 K以下运行时，电流密度比77 K时高一个数量级，磁场特性也有明显改善，所以可选用铋系高温超导材料绕制储能线圈在30 K以下运行。

4.1.7　超导磁悬浮列车

磁悬浮列车有高速（≥500 km/h）、安全、噪声低和占地小等优点，是未来理想的交通工具。它利用磁悬浮作用使车轮与地面脱离接触悬浮于轨道之上，并利用直线电机驱动列车前进。超导技术提供的超导线圈可产生强大的磁场，从而为发展高速磁悬浮列车提供了必要条件。

超导磁悬浮列车方案之一是：通过铺设在轨道的悬浮线圈和车体内的超导磁体相互作用产生足够的推斥力，将车体悬浮起来；并在轨道上安装一系列电机电枢绕组，与车体内超导磁体产生的磁场相互作用，推动列车前进。

日本为实现低温超导磁悬浮列车计划进行了长期的艰苦工作，并取得了重大突破。使用低温NbTi超导材料，建成山梨县实验线路，长18 km，磁悬浮高度10 cm，时速达到550 km（图14.1-54）。

高温超导问世后，人们首先试验用高温超导块材的磁悬浮特性研制磁悬浮列车。其结构原理之一如图14.1-55所示：车体内底部放置超导块材，路基上铺有永磁导轨，超导块材与永磁导轨相互作用产生稳定的悬浮力。这种车具有足够的垂直悬浮稳定性和水平方向稳定性，可在静态下稳定悬浮。故与图14.1-54原理不同，这种车可以在低速下悬浮运行。

中国于2000年年底研制成功世界上第一辆“高温超导磁悬浮”实验车。采用中国制MTG/YBCO高温超导体块材，车体承载5人时的悬浮高度大于20 mm，NdFeB永磁导轨长15.5 m，线性电机推进，自动控制运行（图14.1-55）。

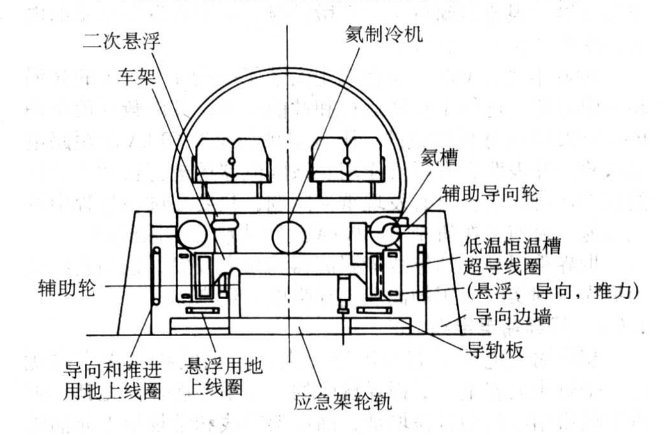


图14.1-54　低温超导磁悬浮列车系统截面图

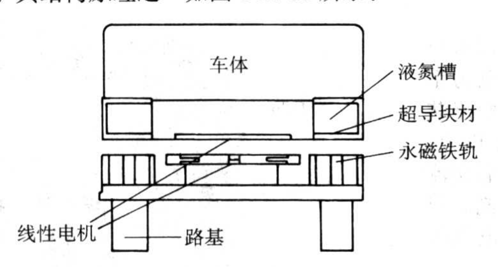




图14.1-55　高温超导块材磁悬浮车
左图是结构原理图；右图是载人实验车

4.1.8　超导核磁成像装置

超导磁体在生物医学领域中的一项主要应用就是核磁共振成像（MRI，图14.1-56），它是一种医学影像诊断技术。

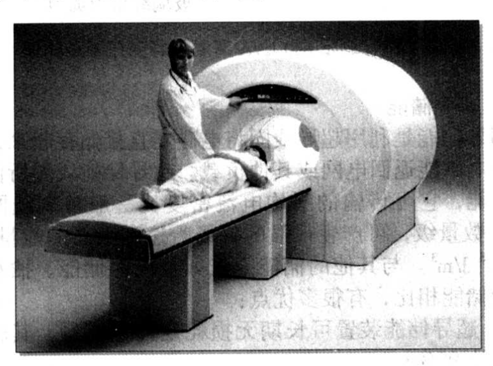


图14.1-56　超导核磁共振成像（MRI）诊断装置

其原理是利用人体组织中原子核与外磁场的共振现象获得射频信号，经过电子计算机处理，重建出人体某一层面的图像，并据此作出诊断。在医学诊断技术中，它与目前采用的CT扫描和X光照相比较，具有能准确检查发病部位、无损伤和无辐射作用、诊断面广等优点。

一般核磁共振成像磁体的磁场强度在1.5 T以下。现代已向高磁场方向发展，已有口径30 cm、6.4 T的局部成像磁体和4 T的全身成像磁体。尽管一般核磁共振成像的磁场强度不太高，但它们必须具有1 m直径球体空间范围内达到10^{-6}的均匀度和10^{-8}/h长时间的稳定性。在这方面，超导磁体与常规磁体或永磁磁体相比，具有重量轻、稳定性高、均匀度好的明显优势。

目前核磁共振成像装置中有95%使用的是超导磁体，核磁共振成像成为超导磁体应用中最有发展潜力的一个领域。据2004年报道，全球医用磁共振成像仪（MRI）一年消耗NbTi复合超导线材达1 000 t。

4.1.9　超导磁体在大型科学工程中的应用

国际目前投入大量人力和物力开展大型科学实验工程，如欧洲超级LHC工程、国际热核反应堆ITER、中国新型Tokamak装置等。

大型科学工程是超导技术大规模应用的一个重要方面。早在20世纪60年代末，美国阿贡国家实验室（ANL）就为其高能物理实验用的气泡室建造了一个直径为4.78 m、磁场为1.8 T的超导磁体。随后美国费米国家实验室（FNL）的Tevatron加速器和德国汉堡同步电子加速器实验室的HERA质子－电子对撞机，也成功地采用超导磁体做其聚焦和偏转磁体，超导磁体数量上千块。核聚变研究也是必不可少地要采用大型高场超导磁体。

（1）高能加速器

高能加速器是用人工办法加速粒子产生反应以研究物质内部结构的装备。为了使粒子束流能沿闭合环行的轨道上运转加速，必须施加磁场来引导和约束粒子运动。早期的加速器采用常规电磁体来产生磁场，它不仅体积庞大，而且耗电量大，增加加速器的建设费用。

采用超导磁体后，磁场可以提高很多。采用 NbTi 超导磁体可使磁场提高 2～3 倍，而 Nb_3Sn 磁体可使磁场提高 4～5 倍。这样在加速器环的半径相同情况下，加速器能量可相应提高数倍，还可大大降低电能消耗和运行费用。瑞士日内瓦欧洲联合核研究中心（CERN）的 SPS 对撞机，其 315 GeV 的质子环采用常规磁体，所需电功率为 52 MW；而德国电子同步加速器实验室（DESY）的 HERA 对撞机，其能量达 820 GeV 的质子环采用超导磁体，它的能量比 SPS 大 2.6 倍，但总共只需要 6.5 MW 电功率（主要用于低温制冷），仅为 SPS 的八分之一。

世界上第一台采用超导磁体的加速器是美国费米实验室（FNL）的 Tevatron 加速器。FNL 先前已建设了一个采用常规磁体的质子同步加速器，其能量为 400 GeV，建在距地面5 m 深的地下环形隧道中，隧道长 6.28 km（直径 2 km）。为了提高加速器能量，在原隧道中再建放一个由低温超导材料制作的超导环，把质子能量加速到 1 000 GeV。整个超导环共有 774 个超导二极磁体和 216 个超导四极磁体组成。二极磁体长 6.3 m，中心最高磁场强度可达 4.5 T，而四极磁体最高磁场梯度可达 78.7 T/m。该超导加速器于 1978 年开始建造，1985 年正式投入运行。

（2）核聚变装置

受控热核聚变反应是解决能源问题的重要途径。实现核聚变反应的具体途径是将氘和氚加热到约 10^8 ℃以上的超高温，此时原子核和弥散的电子成为一种等离子体状态。如果将这种超高温等离子体约束在适当的空间内，原子核就会互相碰撞产生核聚变反应。用包围在核聚变等离子体外面的包层吸收反应时所产生的巨大能量，并将其转化为热能驱动发电机，最终就能以电能方式造福于人类。

实现受控热核聚变反应的一个关键技术是要约束高温等离子体。其主要途径之一是通过强磁场将高温等离子体约束在一定的真空空间内。科学家用托卡马克（Tokamak）环流器进行磁约束是最受重视的一种方案。约束高温等离子体需要 10T 以上量级的强磁场，显然常规磁体耗能太大不能采用，因而托卡马克中采用超导磁体成了惟一可能的选择。

国际热核反应堆 ITER 计划首先建一个大半径为 8.14 m，小半径为 2.8 m，等离子体电流达 21 MA 的托卡马克装置。该装置的磁体系统由 20 个超导环形线圈、9 个极向场线圈、一个中心超导螺旋管线圈和校正线圈组成，如图 14.1-57 所示。该装置的中心螺旋管线圈是脉冲线圈，采用 Nb_3Sn 超导电缆绕制而成，其绕组内半径为 1.899 m，外半径 2.71 m，绕组高（包括对地绝缘）12.17 m，需用 Nb_3Sn 超导电缆 273 吨，线圈工作电流 46 kA，对应在导线上的最大磁场为 13 T。

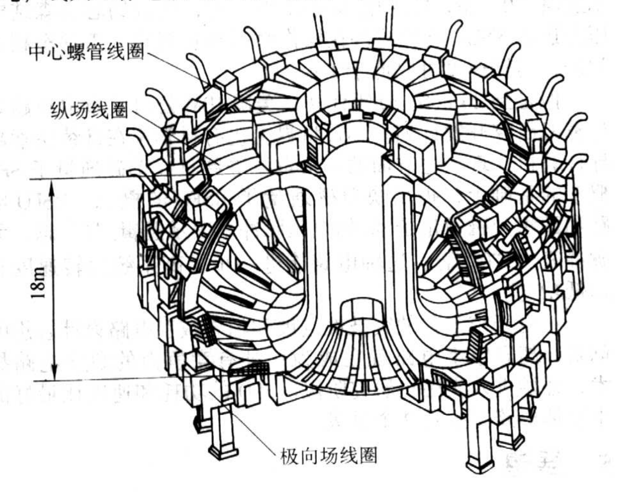


图 14.1-57　国际热核反应堆托卡马克磁体系统仰视图

ITER 整个磁体系统共需约 Nb_3Sn 超导线 1 040 t 和 NbTi 超导线 845 t。这个计划的实现无疑将大大推动超导科学技术的发展。

4.2　超导在电子学技术中的应用（弱电领域的应用）

超导在电子学弱电应用的基础是高质量超导薄膜及高质量薄膜加工技术的发展和完善，特别是约瑟夫森结的制备技术。图 14.1-58 给出弱连接约瑟夫森结的三种形式：第一种是两个超导体中间有薄的绝缘层，称 SIS 结；第二种是由正常金属通过邻近效应形成弱连接，称 SNS 结；第三种是由一个短的、窄的收缩区形成弱连接，称 SeS 结。

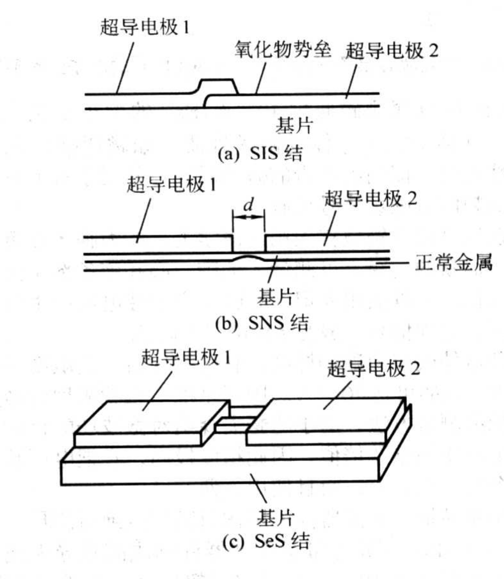


图 14.1-58　三种约瑟夫森结

目前，人工弱连接技术和多层外延结构的生长技术已趋完善；台阶结、边缘结、双晶结和双外延结的制备技术也很成熟。利用光刻技术可以在超导薄膜上刻出各种图形，进而加工成各种无源微波器件，如谐振器、滤波器、延迟线及天线等（图 14.1-59）。

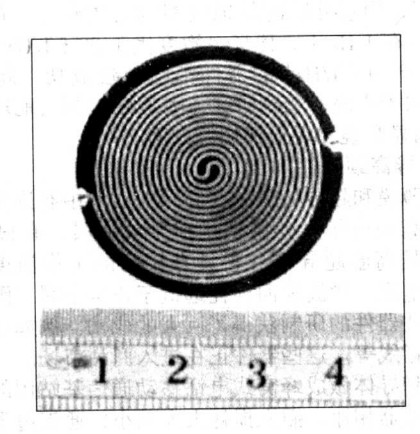


图 14.1-59　高温超导 YBCO/123 薄膜刻制的延迟线

特别是近年来，高温超导薄膜研究开发取得了很大进展，已能制备出高质量的钇系和铊系薄膜；双面膜和 200 mm 直径的大面积薄膜已经商品化。HTS 约瑟夫森结的制备技术也已成熟。这些为高温铜氧化物超导体的弱电应用提供了很好的基础。有可能使高温超导体在电子学弱电领域的应用快于强电方面的应用。

4.2.1　超导量子干涉器件

超导量子干涉器件（SQUID）是利用超导量子干涉效应制成的器件，有直流超导量子干涉器件（dc SQUID）和射频超导量子干涉器件（rf SQUID）两类（图 14.1-60）。

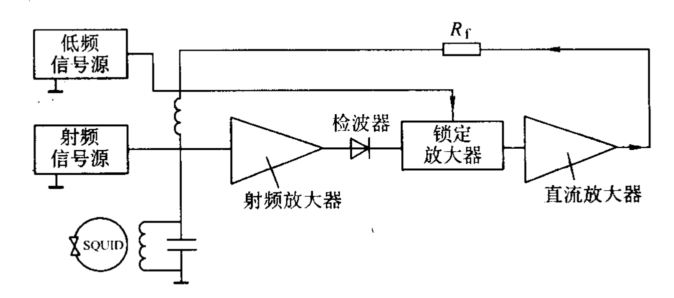


图 14.1-60　射频超导量子干涉器件（rf SQUID）的电子线路原理图

SQUID 可以探测磁通量 $10^{-6}\ \phi_0/Hz^{1/2}$ 的微小变化，灵敏度极高，可供研究超导体的磁学性质（如磁通蠕动现象）、地球磁性历史、探测沉积岩的微弱磁性，并用于水下或地下深处甚低频的电磁场信号接收。

它在生物磁学领域首先用于医学上，能为临床诊断和医学研究开辟新的途径。可测量人的肺、心和脑各部位微弱电磁信号变化；可以被用来记录心脏中周期性电流产生的磁场的心磁图，这种信号一般是 5×10^{-11} T 左右。

这种器件改装为磁场梯度计和伏特计后，灵敏度一般可到 10^{-9} V，高的可达 10^{-19} V。国际基准电压就采用约瑟夫森结作为标准测量方法。由于约瑟夫森结对微波场的台阶的高度是固定电压的整数倍值，因此精度极高，它把电压基准提高了二个数量级以上，而且使用方便。

射频超导量子干涉器件可用作射频衰减绝对测量，其精度达 ±0.002 dB。用超导量子干涉器件制成的超导天线，其磁场灵敏度可达到 $10^{-13}\sim10^{-16}$ T。超导量子干涉器件还可用作数字逻辑电路元件和用于超导重力仪，以及用于预报地震等。

高温超导体在电子学领域较早得到应用的器件也是 SQUID，并很快在一些应用中取代了低温超导体 SQUID。采用 Y－Ba－Cu－O/Ag－Au/Y－Ba－Cu－O 结制成的 4 通道集成 DC－SQUID 仪，在 77 K 下工作得到的磁场灵敏度为 70 f $T/Hz^{1/2}$，用它可以清楚地观察到心磁信号（峰值为 100 PT 量级）。在 1 Hz 下，磁场灵敏度优于 30 f $T/Hz^{1/2}$；在几个赫兹下优于 10 f $T/Hz^{1/2}$ 的器件都已制备成功。高温超导体 SQUID 已用于心磁、脑磁研究，大地磁探测（地球物理、探矿）、扫描显微镜和无损探伤等方面。

4.2.2　超导高频器件

超导薄膜和超导隧道结在高频电磁场中有许多特性，使超导体在高频电子学、特别是在微波波段，有很大应用价值。特别是高温超导体，它具有较高的工作温度（77 K）、低的表面电阻、微波表面损耗远低于正常金属，因此高温超导无源微波器件的研制获得了巨大的成功。例如滤波器、谐振器、延迟线等。这些器件正在进入商品市场。

高温超导体做成蜂窝式电话移动通信基站用的滤波器与常规的滤波器相比，插入损耗大大减小，通带边很陡，且尺寸减小很多。已在直径 75 mm 的高温超导芯片上制成了一个 19 极带通滤波器：中心频率 900 MHz，带宽 2.7%，在 77 K 温度下，插入损耗 1.2 dB，回波损耗大于 15 dB。另一个具有同一中心频率的 5 极超窄带滤波器：带宽 0.27%，回波损耗优于 200 dB。这种滤波器应用于通讯，可使噪声因子降低一个数量级，从而改善通讯质量和容量。美国 STI 公司用 Tl－Ba－Ca－Cu－O 高温超导薄膜制成高效能滤波器，它可用于标准移动通讯基站。目前世界已有上千台的、使用高温超导滤波系统的移动通信基站达在试运行。

超导微波器件发展的趋势是集成化，即将多个元件集成在一起。美国海军实验室 1988 年开始高温超导体空间实验 HTSSE 计划，将高温超导微波器件、制冷机、测试系统等发射到空间，进行空间环境中的运行考察。图 14.1-61 是 1996 年第二阶段（HTSSE－Ⅱ）实验装置示意图，带有高温滤波器、天线及信号处理子系统等进行卫星搭载实验。

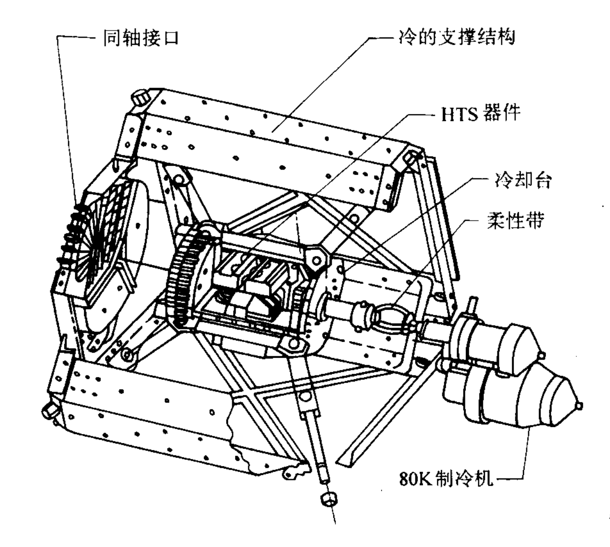


图 14.1-61　第二阶段（HTSSE－Ⅱ）实验装置示意图

4.2.3　超导数字电路和超导计算机

约瑟夫森结的一个重要应用领域是高速数字电路和计算机，其目的在于研制与大规模集成电路技术相容的约瑟夫森结元件。已用标准的光刻工艺制成了很大的逻辑和记忆电路阵列。推出了用约瑟夫森结做的带宽很大的高速采样示波器。用 $Nb/AlO_2/Nb$ 结构的约瑟夫森结，制成了许多稳定的高速数字电路，已用来制造移位寄存器、算术逻辑单元和微处理器。

约瑟夫森结在计算应用上有着巨大潜力。众所周知，数字电路以二元信息为基础，半导体数字电路多用二极管和三极管的导通和截止表示“0”和“1”状态，并由此组成“与”或“非”等基本的逻辑门电路。超导数字电路有几种工作模式：早期用正常态－超导态的转变表示“0”和“1”两个开关状态，称冷子管。这种器件的工作速度不快。

在约瑟夫森效应发现以后，利用约瑟夫森结在零电压态和能隙电压态之间的快速转换来实现二元信息。零电压态表示逻辑“0”态，能隙电压表示“1”态，组成约瑟夫森结电压态逻辑 VSL。这种器件在操作时不涉及超导－正常态相变问题，运转速度可以低于 1 ps。

但是到 20 世纪 80 年代初，美国 IBM 公司宣布中止超导计算机研究开发计划。不过世界上仍有科学家在继续探索超导计算机，现在这方面的一个重要进展是在单磁通量子 SFQ 概念的基础上，提出快单磁通量子 RSFQ 的概念。RSFQ 电路用面积为磁通量子 ϕ_0 的电压脉冲来表示逻辑“1”态，无脉冲表示“0”态。这种电路能进一步提高系统运转速度和降低功耗。

正由于结工艺的突破性进展和超导数字电路设计思想的创新，超导数字电路现在成为一种有竞争力的数字电路技术，开始进入实用化研究阶段。SFQ 的功耗和速度比最好的半导体电路至少好 2 个量级。

5　展望

超导科学技术是 21 世纪具有战略意义的高新技术，在

能源、信息、交通、科学仪器、医疗技术、国防、重大科学工程等方面都有重要应用。其中高温超导电力技术被认为是21世纪电力工业惟一的高技术储备。

世界产业界预测：到2020年，全球与超导相关的产业产值（按1995年的价格）可达到1500亿到2000亿美元，其中高温超导占60%~70%，低温超导占30%~40%。

低温超导技术会继续在许多领域发挥自己的优势。而高温超导技术，到2010年，在低压大电流输电、变压器、限流器、中小型储能、超导磁体、移动通信和互联网技术、精密电磁测量、卫星通信等方面的应用将形成一定规模。

人类已经切实感受到了超导电技术带来的好处，如医用超导核磁共振成像仪、大型高能物理加速器、高精度电压基准测量和各种实验用强磁场磁体等等。同时在微波通讯、无损耗输电、磁浮输运、地磁和脑磁诊断测量等许多方面也已看到光明前景。特别是超导技术在受控热核反应中的应用，为人类解决未来能源提供了一种希望。

然而超导技术的广泛应用还要解决超导材料和应用技术方面的很多实际问题。在超导材料方面主要是提高载流能力、降低交流损耗、研究新成型技术、降低制造成本等。在应用技术方面的一个重大课题是低温技术，需要设计可靠廉价的低温系统和方便适用的维护技术。

室温超导体一直是人们期望和谈论的问题。无论怎样，室温或较高温度的超导体仍将是人们下一步关注和探索的重大课题。科学家需要从多种角度去寻找它们，金属的、非金属的、无机物、有机物和生物等。同时还需要采取各种先进手段去研究它们，包括常规条件和极端条件的合成制造方法。

超导材料和超导技术作为现代高新科学技术研究的一个热点，将会不断取得新的进展和成就造福人类。

编写：袁冠森（北京有色金属研究总院）

第2章　新型能源材料

能源是人类社会生存与发展的重要基础。为了实现可持续发展，必须保护人类赖以生存的自然环境和自然资源，这是进入21世纪人类面临的严重挑战。随着我国国民经济的快速发展，人民生活水平和生活质量的提高对能源的需求迅速增加，还面临着环境污染的治理。因此发展新能源及新能源材料已成为我国在新世纪中必须解决的重大课题。

新能源材料种类繁多，本章仅介绍几种发展前景良好的新能源及材料：二次电池材料、燃料电池材料和太阳能电池材料，包括储氢合金材料、锂离子电池材料、质子交换膜燃料电池材料、固体氧化物燃料电池材料、熔融碳酸盐燃料电池材料、碱性燃料电池材料、晶体硅太阳能电池材料、非晶硅太阳能电池材料、Ⅲ－Ⅴ族化合物太阳能电池材料、Ⅱ－Ⅵ族薄膜太阳能电池材料共十节。

1　储氢合金材料

储氢合金是一种能贮存氢的金属化合物材料，能与氢反应生成金属氢化物，但作为储氢材料，必须能在一定的条件下，可以大量可逆地吸收和放出氢气，而且具有化学活性好、容易活化、性质稳定、对氢的吸储量大、反应速度快、可逆反应的滞后性小、不易微粉化的特点。储氢材料为贮藏和运输氢提供了可能，也为在吸收和放出氢的过程中产生的反应热和氢气压力等都能得到很好的应用提供了条件。从20世纪80年代起，贮存氢的材料作为一种新型的功能材料得到了材料界的广泛重视，并迅速地发展起来，尤其是作为新型的能源材料更为引人注目。稀土储氢材料作为储氢材料的一种，得到了前所未有的研究和发展。并取得了很大的进展。一般的稀土储氢材料为含有稀土金属元素的合金或金属间化合物。它具有贮藏氢气量大，易活化，不易中毒，吸收和放出氢的反应速度快等优点，因而成为最有代表性并已实用了的一种重要的储氢材料。

1.1　储氢合金的原理

1.1.1　储氢合金的化学及热力学原理

氢能与许多金属、合金和金属间化合物反应生成金属氢化物，在反应过程中释放大量的热量，当金属氢化物受热时，可逆地进行释放出氢气，用反应式表示为：

$$M_{(s)} + x/2H_{2(g)} \underset{p_2, T_2}{\overset{p_1, T_1}{\rightleftharpoons}} MH_{x(s)} + \Delta H \qquad (14.2\text{-}1)$$

式中，M为金属，合金或金属间化合物；ΔH为反应热；p_1、T_1为吸收氢反应过程中的压力和温度；p_2、T_2为释放氢反应过程中的压力和温度。正反应为储氢反应，逆反应为释放氢反应。正逆反应组成一个储氢/释氢循环，只要改变反应体系的压力和温度条件，可使反应按储氢/释氢循环地进行反应，从而实现了可逆地吸收氢和释放氢的功能。

根据Gibbs相律，当温度一定时，反应有一定的平衡压力。储氢合金－氢气的相平衡图可由压力（p）－浓度（c）等温线，即$p-c-T$曲线（图14.2-1）表示。

在同一温度下，金属氢化物在吸收氢和释放氢时的压力不同的现象叫滞后现象。由于滞后现象的作用，导致吸收氢和释放氢的曲线不重合，实际的$p-c-T$曲线偏离理想状态，呈现不同程度的倾斜。作为储氢的材料，滞后应越小越好。

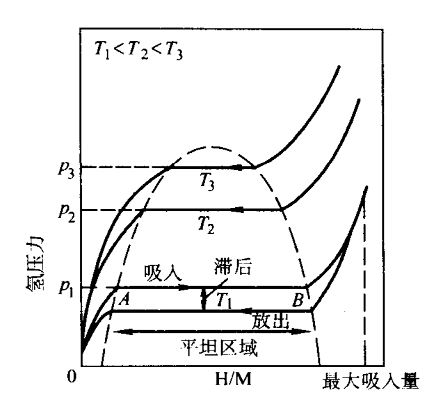


图14.2-1　$p-c-T$曲线图

储氢材料的分解压力p_{H_2}和温度的关系可近似地表示为：

$$\Delta \ln p_{H_2} = \Delta H° / RT - \Delta S° / R \qquad (14.2\text{-}2)$$

式中，$\Delta H°$、$\Delta S°$分别表示氢化反应的标准焓变化量、标准熵变化量，并设$\Delta H°$、$\Delta S°$与温度无关。R为气体常数，T为热力学温度。利用式（14.2-2），根据不同温度下储氢合金吸氢的$p-c-T$曲线，作$\ln P_{H_2}$与$1/T$的关系图，如图14.2-2所示。

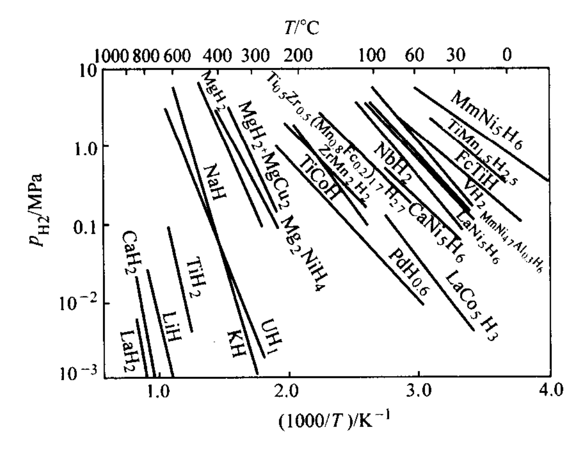


图14.2-2　各种金属氢化物的分解压与温度的关系

储氢合金形成氢化物的反应焓和反应熵，不但有理论意义，而且对储氢材料的研究、开发和利用有极重要的实际意义。生成熵表示形成氢化物反应进行的趋势，在同类合金中若数值越大，其平衡分解压越低，生成的氢化物越稳定。生成焓就是合金形成氢化物的生成热，负值越大，氢化物越稳定。做储氢材料时，从能源的效率角度看，标准焓值应该小，做储热材料时，该值应该大。

现有储氢合金材料基本上分为稀土系、钛镍系和镁系。稀土系储氢材料具有优越的综合电化学性能，已经大规模工业生产；钛镍系合金虽然比容量高于稀土系，但其稳定性差，尚未工业化生产；镁系储氢合金虽然具有很高的储氢量，密度小，但其吸放氢的工作温度与常温相差甚远，其使用温度正在改进中。表14.2-1列出了金属氢化物氢化过程中的结构变化与氢化反应热。

表 14.2-1　金属氢化程中的结构变化与氢化反应热

金属－氢化物	金属晶格	氢化物中的金属晶格	氢化时的体积变化	$-\Delta H^{\circ}$ /KJ·$(molH_2)^{-1}$
Li－LiH	BCC	FCC	减	157.4
Na－NaH	BCC	FCC	减	113.0
K－Kh	BCC	FCC	减	115.5
Cs－CsH	BCC	FCC	减	99.6
Mg－MgH_2	HCP	BCT	增	74.5
Ca－CaH_2	FCC	HCP	减	174.5
Sr－SrH_2	FCC	HCP	减	177.0
Ba－BaH_2	BCC	HCP	减	171.2
La－LaH_2	HCP	FCC	增	209.3
LaH_2－$LaH_{2.76}$	FCC	FCC	减	231.9
Ce－CeH_2	FCC	FCC	增	205.1
Eu－EuH_2	BCC	正交晶	增	
Yb－YbH_2	FCC	正交晶	增	
Cr－CrH	BCC	六方晶	增	
Ni－NiH	FCC	FCC	增	约 12.6
Pd－PdH	FCC	FCC	增	37.3
Th－ThH_2	FCC	FCT	增	146.5
U－UH_3	正交晶	β－W 或 BCC	增	125.6
Ti－TiH_2	HCP	FCC	增	125.1
Zr－ZrH_2	HCP	FCC	增	166.2
V－$VH_{0.95}$	BCC	BCT	增	约 33.5
$V_{0.95}$－VH_2	BCT	FCC	增	40.2
Nb－NbH	BCC	BCC	增	18.4
NbH－NbH_2	BCC	FCC	增	
Ta－TaH	BCC	BCT	增	约 75.3
$Mg_2NiH_{0.3}$－$Mg_2NiH_{4.2}$	六方晶	四方晶	增	64.5
$TiFeH_{0.1}$－$TiFeH_{1.95}$	立方晶	立方晶	增	23.0
$LaNi_5$－$LaNi_5H_6$	$CaCu_5$	$CaCu_5$	增	31.8

注：BCC—体心立方晶格；FCC—面心立方晶格；BCT—体心四方晶格；FCT—面心四方晶格；β－W—β－W 结构；$CaCu_5$—$CaCu_5$ 型晶格。

某些稀土类储氢合金的热力学性质列于表 14.2-2 中。

1.1.2　合金的吸氢反应机理

合金的吸氢反应机理可用图 14.2-3 的模型来说明。氢分子与合金表面接触时，就吸附于合金的表面上，氢的 H—H 键断裂，成为氢原子，并从合金的表面向合金内部扩散进入比氢原子直径大得多的金属原子间的空隙中（晶格间位置）形成固溶体。溶于金属中的氢在由化学吸附向溶解转化的活化能作用下再向固溶体内部扩散直到饱和。其余的氢原子与固溶体反应生成氢化物。这时，产生溶解热。如果氢的纯度高，合金的氧化不严重。但在反复地吸氢和放氢循环中，由于合金粉化，导热性降低，反应热的扩散成为反应的控制步骤。

一般来说，氢与金属或合金粉的反应是一个多相反应，这个多相反应包括下列基础反应：①H_2 传质；②化学吸附氢的解离：$H_2 = 2H_{(ad)}$；③表面迁移；④吸附的氢转化为吸收氢：$H_{ad} = H_{abs}$；⑤氢在 α 相的稀固态溶液中扩散；⑥α 相转化为 β 相：$H_{abs(\alpha)} = H_{abs(\beta)}$；⑦氢在氢化物（β 相）中的扩散。

表 14.2-2　某些稀土类储氢合金的热力学性质

合金氢化物	吸氢量（质量分数）/%	分解压/MPa	ΔH° /KJ·$(molH_2)^{-1}$	ΔS° /J·(K·$molH_2)^{-1}$
$LaNi_5H_{6.0}$	1.4	0.405（50℃）	－30.1	－105.1
$MmNi_5H_{6.3}$	1.4	3.44（50℃）	－26.4	－110.9
$MmCo_5H_{3.0}$	0.7	0.304（50℃）	－40.2	－133.5
$Mm_{0.5}Ca_{0.5}Ni_5H_{5.0}$	1.3	1.92（50℃）	－31.8	－123.1
$Mm_{0.3}Ca_{0.7}Ni_5H_{5.0}$	1.6	0.405（50℃）	－26.8	－101.7
$Mm_{0.9}Ti_{0.1}Ni_5H_{4.5}$	1.1	2.74（50℃）	－31.0	－123.5
$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}H_{6.6}$	1.5	0.405（50℃）	－17.6	－66.1
$MmNi_{2.5}Co_{2.5}H_{5.2}$	1.2	0.609（50℃）	－35.2	－123.9
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{4.0}$	1.2	0.507（50℃）	－23.0	－84.6
$MmNi_{4.5}Cr_{0.5}H_{6.3}$	1.4	1.42（50℃）	－25.5	－101.3
$MmNi_{4.5}Si_{0.5}H_{3.3}$	0.9	2.13（50℃）	－27.6	－110.9
$MmNi_{4.15}Fe_{0.85}H_{5.3}$	1.2	1.11（25℃）	－25.1	－104.2
$MmNi_{4.5}Cr_{0.25}Mn_{0.25}H_{6.9}$	1.6	0.507（50℃）	－29	－105.5
$MmCa_{0.5}Ni_{0.5}Co_{0.25}H_{4.5}$	1.1	0.911（50℃）	－34	－126.0
$MmNi_{4.5}Al_{0.45}Ti_{0.05}H_{5.3}$	1.3	0.304（30℃）	—	—
$MmNi_{4.7}Al_{0.3}Ti_{0.05}H_{5.0}$	1.3	0.609（30℃）	—	—
$MmNi_{4.5}Mn_{0.45}Zr_{0.05}H_{5.2}$	1.2	0.609（50℃）	－33.1	－118.0
$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}H_{7.0}$	1.6	0.405（50℃）	－33.1	－114.7
$MmNi_{4.7}AL_{0.3}Zr_{0.1}H_{5.0}$	1.2	0.911（30℃）	－39.3	－148.2
$LaNi_{4.6}Al_{0.4}H_{5.5}$	1.3	0.203（80℃）	－38.1	－113.9
$LaNi_{4.7}Al_{0.3}H_{5.9}$	1.4	0.405（50℃）	－30.1	－105.1

1.1.3　储氢合金中氢的位置

由于金属或合金中有许多的间隙，因此金属或合金的晶格间隙可以看作是容纳氢原子的容器。在面心立方晶格和体心立方晶格中，六配位的八面体晶格间隙和四配位的四面体晶格间隙位置是氢稳定存在的 2 个位置。通过实验发现，在母体金属为面心立方晶格（FCC）的条件下，原子半径小的金属，如 Ni、Cr、Mn 和 Pd，氢进入八面体晶格间隙位置（O 位置）；母体金属为体心立方晶格的条件下，如 V、Nb、Ta 等，氢原子进入四面体晶格间隙位置（T 位置）；母体金属为六方密堆晶格（HCP）的条件下，如 Zr、Sc、Y 及稀土金属，氢原子主要进入四面体晶格间隙位置（T 位置）。母体金属为六方密堆晶格（HCP）的条件下，如 Zr、Sc、Y 及稀土金属，氢原子主要进入四面体晶格间隙位置（T 位置）。每种金属原子的晶格间隙位置数如表 14.2-3 所示。

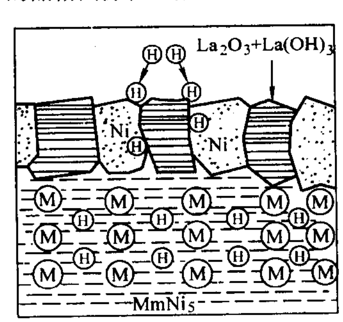


图 14.2-3　合金的吸氢反应机理

表 14.2-3　金属晶格的晶格间隙位置与每个金属原子的位置数

结晶结构	FCC 晶格	BCC 晶格	HCP 晶格
八面体位置	1	3	1
四面体位置	2	6	2

一般这些位置只有部分占有。进入晶格间隙位置的氢，简单地称为氢原子，但其电子云状态与原子不同，氢原子不是存在于一个点上，而是如图 14.2-4 中所示的晶格间位置的周围一定范围内存在着的。

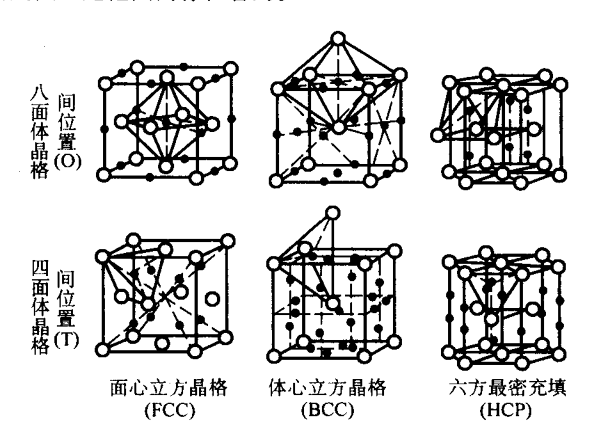


图 14.2-4　金属晶格中的晶格间位置

图 14.2-5 表示氢在 $LaNi_5$ 合金中占有的位置。在 $Z=0$、$Z=1$ 面上，是由 4 个 La 和 2 个 Ni 原子组成的一层；在 $Z=1/2$ 面上，是由 5 个 Ni 原子组成的层。氢原子位于由 2 个 La 原子和 2 个 Ni 原子形成的四面体晶格间位置（T 位置），与由 4 个 La 原子和 2 个 Ni 原子形成的八面体晶格间位置（O 位置）上。即是说，氢原子进入的位置，是 $Z=0$ 面的位置上进入 3 个，$Z=1/2$ 面的位置上进入 3 个。由于氢原子的进入，$LaNi_5$ 的晶格发生膨胀（约 23%），金属晶格被扩宽，从而导致晶格变形，形成裂纹甚至微粉化。

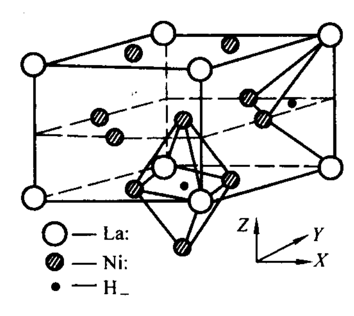


图 14.2-5　$LaNi_5$ 中氢原子的位置

由于金属或金属间化合物的晶格间有很多位置，能吸收大量的氢。金属晶体中原子排列十分紧密，氢原子又进入到该晶格间隙里，这使氢也处于最致密的填充状态，这就是金属或金属间化合物能致密地吸收大量的氢的原因。作为储氢材料时，结晶中的氢原子数为金属原子的 1～2 倍。

金属形成氢化物后，氢化物中的金属晶格结构有和金属相一样的结构，也有与金属相完全不一样的另一种结构。前者称为溶解间隙型，如 Pd－H 和 $LaNi_5$－H 系等，后者为结构变态型，如 Ti－H 和 Mg_2Ni－H 系等。

从表 14.2-1 看出，大多数金属在氢化过程中，其晶格要发生重新排列，产生与金属晶格不同的结构。少数金属氢化后，金属晶格不变，除离子型氢化物外，都伴随着体积增加，发热量较小。生成离子型氢化物的金属，氢化反应中，发热量大，而且体积收缩。

氢原子进入金属中，有 3 种存在状态：①以中性原子（或分子）形式存在；②放出 1 个电子后，氢本身变为带正电荷的质子（H^+）；③获得多余电子后变为氢阴离子（H^-）。

金属中的氢非常容易扩散，其扩散系数为氧和氮在同种金属中的 10^{15}～10^{20} 倍。

1.1.4　储氢金属氢化物的晶体结构

目前研究的金属储氢材料主要有 AB_5 型稀土镍系储氢合金，AB_2 型 Laves 相合金，AB 型 Ti－Ni 系合金和 A_2B 型 Mg_2Ni 系合金。表 14.2-4 列出了几种 AB_5 型储氢合金的晶体结构。

表 14.2-4　几种 AB_5 型储氢合金的晶体结构

类型合金	合金的晶体结构	氢化物	氢化物的晶体结构
$LaNi_5$	$CaCu_5$	$LaNi_5H_{6.0}$	六方晶
$LaNi_{4.6}Al_{0.4}$	$CaCu_5$	$LaNi_{4.6}Al_{0.4}H_{5.5}$	
$MmNi_5$	$CaCu_5$	$MmNi_5H_{6.3}$	六方晶
$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$	$CaCu_5$	$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}H_{6.5}$	六方晶
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$	$CaCu_5$	$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{4.9}$	六方晶
$CaNi_5$	$CaCu_5$	$CaNi_5H$ 4.0	

AB_5 型储氢合金为 $CaCu_5$ 型六方结构，典型代表为 $LaNi_5$ 合金。虽然 $LaNi_5$ 合金具有很高的电化学储氢容量和良好的吸放氢动力学特性，但合金吸氢后晶胞体积膨胀较大，解决的办法是开发多元的 $LaNi_5$ 系储氢合金以及通过降低合金中 Co 的含量，并用廉价的混合稀土 Mm（主要成分为 La、Ce、Pr、Nd）替代单一稀土 La。

具有 $CaCu_5$ 型结构的合金，其吸氢量是 H/M 大致等于 1 的一群合金。$LaNi_5$ 合金约在室温下能与 6 个氢原子结合，生成具有六方晶结构的 $LaNiH_6$ 空间群（S.G.）为 P6/［mmm］，$a=0.5017$ nm，$c=0.3977$ nm，$V=8.680\times10^{-2}$ nm^3。$LaNiH_6$ 的晶格体积膨胀约 24%，$a=0.5388$ nm，$c=0.4250$ nm，$V=0.10683$ nm^3。$LaNi_5$ 晶格中的 La 吸氢后，使 $LaNi_5$ 的 a 轴产生不同变化，变为畸变的六方晶结构。

1.1.5　实用储氢合金的性能要求

理论上，能够在一定温度、压力下与氢化合形成金属氢化物，并且可逆反应的金属或合金都可以作为储氢材料。但是要使储氢合金材料具有实用价值，必须满足下列要求。

1）储氢量大，能量密度高。不同金属或合金的储氢量差别很大，一般认为可逆吸氢量不少于 150 ml/g 为好。

2）吸氢和放氢速度快。吸氢过程中，氢分子在金属表面分解为氢原子，然后氢原子向金属内部扩散，发生相转变形成金属氢化物，这些步骤直接影响吸收氢的速率和金属氢化物的稳定性。

3）氢化物生成热小。储氢合金用来吸收氢时生成热要小，一般在 －29～－46 kJ/molH_2 为宜。

4）分解压适中。在室温附近，具有适当的分解压0.1～1 MPa。若分解压过高，则吸氢时充氢压力较高，需要使用耐高压容器。若分解压小于 0.1 MPa，则必须加热才能释放氢，需要消耗能源。同时，其 $p-C-T$ 曲线应有较平坦和较宽的平衡压平台区，在这个区域内稍微改变压力，就能吸收或释放较多的氢气。

5）容易活化。储氢合金第一次与氢气反应称为活化处理，活化的难易直接影响储氢合金的实用价值。它与活化处理的温度、氢气压及其纯度等因素有关。

6）化学稳定性好，经反复吸、放氢后，材料性能不衰减，对氢气中所含的杂质敏感性小，抗中毒能力强，即使有衰减现象，经再生处理后，也能恢复到原来的水平，因而使用寿命长。

7）在贮存与运输中安全，无害。

8）原料来源广，成本价廉。

1.2 AB_5 型稀土储氢电极合金

AB_5 型稀土储氢电极合金具有良好的性能价格比，是目前国内外 Ni/MH 电池生产中应用最广泛的电池负极材料。随着 Ni/MH 电池产业的迅速发展，对电池的能量密度和充放电性能的要求不断提高，进一步提高电池负极材料的性能已成为推动 Ni/MH 电池产业持续发展的技术关键。研究表明：对合金的化学成分（包括合金 A 侧的稀土组成和 B 侧的合金元素组成）、表面特性及组织结构进行综合优化，是提高 AB_5 型稀土储氢电极合金性能的重要途径。

在 AB_5 型稀土储氢电极合金中，合金化学式的 A 侧是稀土或混合稀土元素，主要有 La、Ce、Pr、Nd 四种稀土元素或其合金。为了满足各种氢化物工程技术对材料的要求，通过对 A 侧组元和对 B 侧组元的替代，研究开发了三元，四元乃至多元储氢合金，图 14.2-6 为稀土系 AB_5 合金的发展现状图。

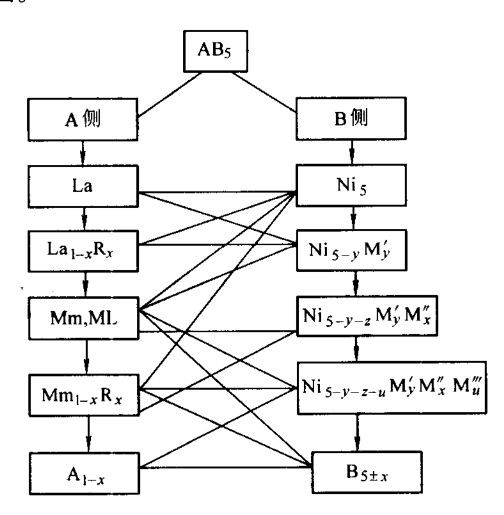


图 14.2-6 稀土系储氢合金发展现状

R：Ce、Pr、Nd、Zr、Ti、Ca、Y；Mm：混合稀土元素；ML：富 La 混合稀土金属；M′、M″、M‴：Co、Mn、Al、Fe、Cu、Si、Ta、Nb、W、Mo、B、Zn、Cr、Sn 等

从图 14.2-6 可以看出，AB_5 系稀土储氢合金是由简单的 La－Ni 二元系的基础上逐渐发展起来的，具体方法为：①用其他元素部分替代 La 和 Ni 开发多元合金；②采用混合稀土金属（富 La 或富 Ce）代替 La；③采用非化学计量的 $A_{1-x}B_{5\pm x}$；④进行制备工艺改革；⑤对合金进行表面处理等。这些研究均取得了较大的进展，从而使 La－Ni 系合金逐步进入实用化，并达到了工业化生产阶段。

1.2.1 $LaNi_5$ 合金

$LaNi_5$ 是稀土储氢合金的典型代表，也是其他 AB_5 及以此为基础的三元或多元合金发展的基础。$LaNi_5$ 合金由荷兰菲利浦实验室首先研制。它具有吸氢量大、易活化、不易中毒、平衡压力适中、滞后小、吸放氢快等优点，很早就被认为是在热泵、电池、空调器等应用中的候选材料。但最大的缺点是在吸放氢循环过程中晶胞体积膨胀大（约 23.5%）。图 14.2-7 所示为 La－Ni 系相图。

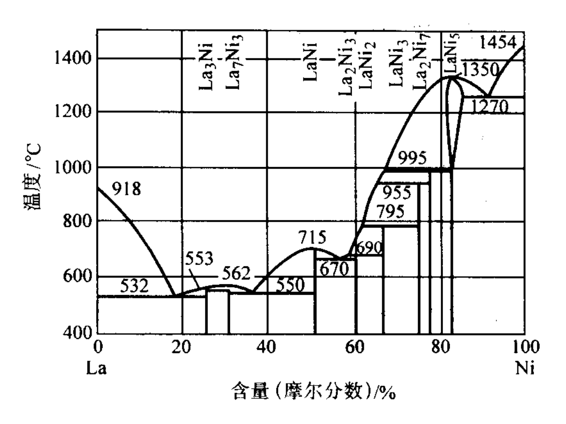


图 14.2-7 La－Ni 系相图

如图 14.2-7 所示，随着 La 成分的增大，生成 La_2Ni_7、$LaNi_3$、$LaNi_2$、LaNi 等富 La 的金属间化合物，随着 Ni 含量降低，吸氢量增大，氢化物就越稳定，可逆氢量下降。$LaNi_5$ 中的氢扩散系数相当大，与在 Pd 中的氢扩散系数相同，但 $LaNi_2$ 的氢扩散系数较 $LaNi_5$ 要小 2 个数量级以上。实际上，在 $LaNi_5$ 电极上，可得到 320 mA·h/g 的放电容量，但在 $LaNi_2$ 的电极上，只能得到 100 mA·h/g。

在 $LaNi_5$ 系合金中，只在很窄的组成范围内形成均匀的金属间化合物。化学计量稍微偏移至富 La 侧，在母相晶界上就容易析出富 La 相。这样，由于氢化，晶界的体积变化大，促进了粉化。

$LaNi_5$ 是具有 $CaCu_5$ 型晶格结构的金属间化合物，室温下与几个大气压的氢反应，即可发生氢化反应，生成具有六方晶格结构的 $LaNi_5H_6$。其氢化反应可用下面的式子表示：

$$LaNi_5 + 3H_2 = LaNi_5H_6$$

$LaNi_5$ 吸氢形成 $LaNi_5H_6$，储氢量约 1.4%（质量），25℃的分解压力（放氢平衡压力）约 0.2 MPa，分解热 $-30.1\ kJ\cdot mol^{-1}$ H_2，很适合于室温环境下操作。

1.2.2 AB_5 型合金的 A 侧和 B 侧替代优化

（1）对 A 侧进行 La－Ce、La－Pr 及 La－Nd 替代

1）La－Ce 二元替代　对 $La_{1-x}Ce_xNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ ($x=0\sim1.0$)储氢合金的研究表明：随着 Ce 含量的增加，合金的晶胞体积呈线性减小，平衡氢压力升高，导致合金的放电容量降低，循环稳定性则随着 Ce 含量的增大而明显改善。当 Ce 含量为 0.2 时，合金具有较好的综合性能（图 14.2-8）。研究还发现，含 Ce 合金的表面能够生成一层 CeO_2 保护膜使合金的抗腐蚀性能提高，这可能是 Ce 改善合金循环稳定性的原因。对 $La_{1-x}Ce_x$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ 和 $La_{1-x}Ce_x$ (Ni Co Al)$_5$ 等合金的研究也发现，虽然 Ce 对 La 的部分替代使合金的活化性能和放电容量有所降低，但可使合金的循环稳定性得到显著改善。

2）La－Pr 二元替代　在 $La_{1-x}Pr_x$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ ($x=0\sim1.0$)合金中，Pr 对 La 的部分替代具有改善合金活化性能及循环稳定性的作用，但合金放电容量与 Pr 含量的关系没有一定的规律。如图 14.2-9 所示。Pr 含量较高的 $La_{0.4}Pr_{0.6}$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ 合金表现出较高的放电容量和良好的循环稳定性，但进一步增大 Pr 含量（$x=0.8$）会导致合金的放电容量明显降低。而 Pr 含量较低（$x=0.2$）的合金（Pr 含量与一般的市售混合稀土成分相近）的放电容量介于以上两种高 Pr 合金之间，但循环稳定性明显不如高 Pr 合金。

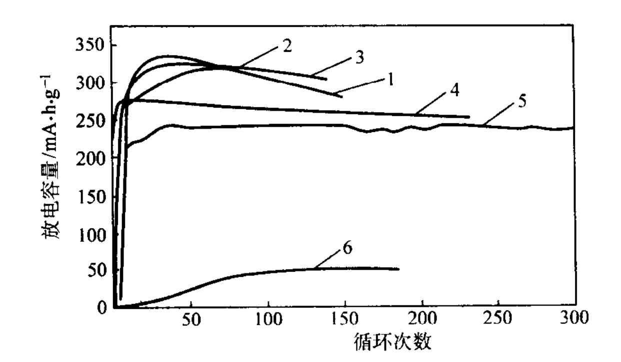


图 14.2-8　$La_{1-x}Ce_xNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$合金的放电容量与充电循环次数的关系

(充电电流 200 mA/g，放电电流 135 mA/g)
1—$x=0.2$；2—$x=0.2$；3—$x=0.35$；
4—$x=0.5$；5—$x=0.75$；6—$x=1.0$

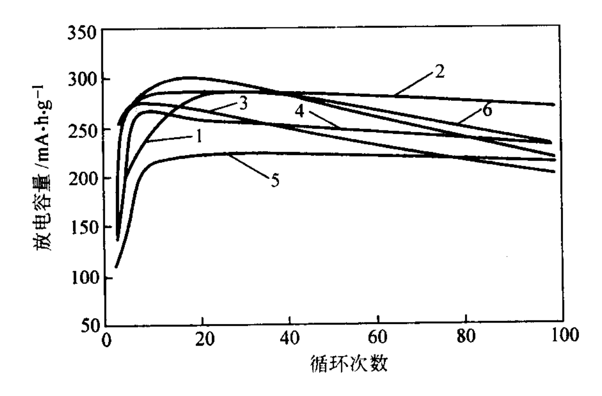


图 14.2-9　$La_{1-x}Pr_x$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ 合金在 25℃充放电循环曲线

充放电电流 50 mA/g　1—$x=0.0$；2—$x=0.6$；
3—$x=0.2$；4—$x=0.8$；5—$x=0.4$；6—$x=1.0$

3) La－Nd 二元替代　在 $La_{1-x}Nd_x$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ ($x=0\sim1.0$) 合金中，Nd 对 La 的部分替代可显著改善合金的活化性能，如图 14.2-10 所示。不同的 Nd 含量对合金的放电容量均保持在 280 mA·h/g～290 mA·h/g 之间，但合金的循环稳定性随 Nd 含量的增大而降低。另一方面，$La_{1-x}Nd_x$ (NiCo Al)$_5$ ($x=0\sim0.25$) 合金中，随着合金 A 侧的 Nd 含量和 B 侧 Al 含量的增大，使合金的循环稳定性得到显著改善。

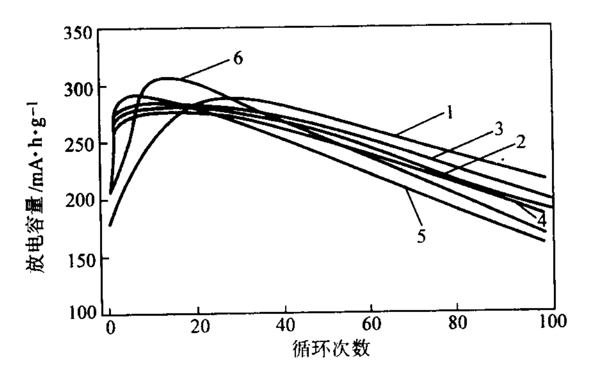


图 14.2-10　$La_{1-x}Nd_x$ (Ni Co Mn Ti)$_5$ ($x=0\sim1.0$) 合金在 25℃充放电循环曲线

充放电电流 50 mA/g　1—$x=0.2$；2—$x=0.6$；
3—$x=0.2$；4—$x=0.8$；5—$x=0.4$；6—$x=1.0$

采用纯稀土元素四元合金 RE = $La_{1-x-y-z}Ce_xPr_yNd_z$ 作 A 侧替代得到 RE (Ni Co Mn Ti)$_5$ 合金。研究表明：在固定上述合金 RE 中 La/Ce (原子比) = 4 的条件下，合金的放电容量随 Pr 含量的增加而增加，但随 Nd 含量的增加而下降。而在固定 RE 中 La 与 Pr 的原子比为 4:1 的条件下，合金的放电容量随着 Ce 含量的增加而降低，但随 Nd 含量的增加而升高。此外，适当的 Nd 含量可以改善合金的循环稳定性。研究表明，尽管有关 La、Ce、Pr、Nd 四种稀土元素对合金电极性能的综合影响机制尚待进一步认识，但已证实通过优化调整 La 和 Ce 两种金属的比例是进一步提高储氢电极合金性能的重要途径。

(2) 合金的 B 侧元素优化

在 AB_5 型稀土储氢电极合金中，B 侧的构成元素主要有 Ni、Co、Mn、Al。此外，比较常见的用以部分取代 Ni 的添加元素还有 Cu、Fe、Sn、Si、Ti 等。现将各主要合金元素的作用如下介绍。

1) 钴元素的作用　钴是能改善 AB_5 型稀土储氢电极合金循环寿命的最有效的元素。据研究表明，钴能降低合金的显微硬度、增加韧性、减小合金氢化后的体积膨胀和提高合金的抗粉化能力；同时在充放电过程中，钴能够抑制合金的表面的 Mn、Al 等元素溶出，减小合金的腐蚀速度，从而提高合金的循环寿命。

日本松下公司使用 $MmNi_{4.3-x}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_x$ 合金研制 Ni/MH电池的实验表明，电池的循环稳定性随合金 Co 含量 (x) 的增加而得到明显的改善，并以 $x=0.75$，即 Co 含量约为 10% (质量) 的合金为最佳 (图 14.2-11)。进一步提高合金的钴含量会导致合金的放电容量降低，并增加合金的生产成本。一般的合金中的 Co 含量 (原子比) 控制在 0.5～0.75 之间。

为了减小合金中价格昂贵的 Co 的用量，降低合金的成本，并在不降低 (或少降低) 合金容量及寿命的前提下，发展低钴和无钴的合金已成为当今的研究热点。研究用以替代 Co 的元素有 Cu、Fe、Si 等。

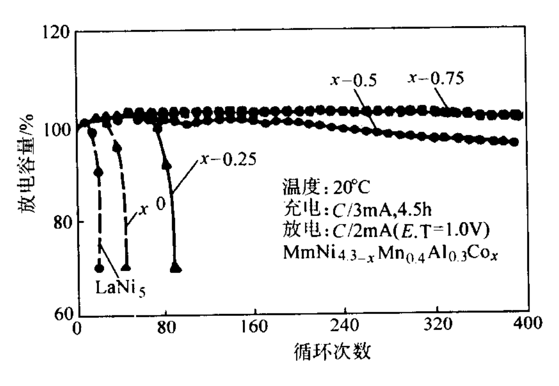


图 14.2-11　$MmNi_{4.3-x}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_x$ 合金 Co 含量与 Ni/MH 电池循环稳定性的关系

2) 锰元素的作用　锰对 Ni 的部分替代可以降低储氢合金的平衡氢压力，减小吸收氢过程的滞后程度。对 $MmNi_{3.95-x}Mn_xAl_{0.3}Co_{0.75}$ 合金的研究表明[25]，当 Mn 对 Ni 的取代量 (x) 由 0.2 增到 0.4 时，合金的平衡氢压力可由 0.24 MPa 降低到 0.083 MPa (45℃)，并使合金的活化性能、放电容量及高倍率放电性能得到改善，但进一步增加 Mn 对 Ni 的替代量会降低合金的循环稳定性。

在充放电过程中，含 Mn 合金较易吸氢粉化，合金表面的 Mn 易氧化为 $Mn(OH)_2$ 并溶解在碱液中，因而加快了合金的腐蚀。这是导致含 Mn 合金循环稳定性较差的主要原因。通过在合金中同时加入适量的 Co，可以提高合金的抗吸氢粉化能力，并抑制 Mn 的溶出，从而使含 Mn 合金的循环稳定性得到明显的改善。因而合金中的 Mn 含量 (原子数) 一般控制在 0.3～0.4 之间。

3）铝、硅元素的作用 Al 对 Ni 的部分替代可以降低储氢合金的平衡氢压力，但随着替代量的增加，合金的储氢容量有所降低。研究表明，Al 在合金中占据 $CaCu_5$ 型结构的 3 g 位置，能够减小合金氢化过程的体积膨胀和粉化速率。此外，在充放电过程中，合金表面的 Al 会形成一层比较致密的氧化物膜，可以防止合金的进一步氧化腐蚀，故 Al 对 Ni 的部分替代可以提高合金的循环稳定性。但随着 Al 的替代量的增大，会导致合金的放电容量减小，高倍率放电性能降低。为了兼顾合金的放电容量和循环稳定性，合金中的 Al 对 Ni 的替代量（原子比）一般应控制在 0.1～0.3 之间。

在 AB_5 型合金中，硅对镍的部分替代作用和铝相似。由于硅在合金中也占据 $CaCu_5$ 型结构的 3 g 位置，能减小合金的吸氢膨胀及粉化速率，在合金表面形成的硅致密氧化膜具有较好的抗腐蚀性能，硅对镍的部分替代可使合金的循环稳定性得到改善，但含硅合金的放电容量不高，对氢阳极氧化的极化程度较大，使 Ni/MH 电池的输出功率有所降低。

4）铜、铁元素的作用 研究表明，在合金中加入适量的铜能降低合金的显微硬度和吸氢体积膨胀，有利于提高合金的抗粉化能力。因此，铜是一种可用于替代钴的合金元素。对 $MmNi_{3.5}Co_{0.7-x}Cu_{8x}Al_{0.8-x}$ 合金（$x=0\sim0.1$）的研究发现，当合金钴含量的 50% 被铜替代时，合金的电化学性能并未受到明显的不利影响。但当钴进一步被铜替代时，合金的循环稳定性降低。此外，含铜合金的活化周期较长，在循环过程中合金表面生成的较厚的铜氧化层会导致合金的高倍率放电性能降低。

对 $LaNi_5$ 系和 $MmNi_5$ 系合金的研究表明，铁对镍的部分替代能够降低合金的平衡氢压力，但使合金的储氢容量有所下降。同时，在降低合金吸氢体积膨胀和粉化速率方面，铁具有与钴相似的特性。由于铁的资源丰富，价格低廉，因此，在对低成本的无钴的合金研究中，铁是一种替代钴的重要合金元素。$MmNi_{3.6}Fe_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.4}$ 合金的放电容量可达 280 mA·h/g，并具有较好的室温循环稳定性。但当环境温度升高到 40℃时，合金表面有钝化的倾向，导致其高倍率放电性能降低。而 $MmNi_{3.8}Al_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.2}$ 低钴合金即使在 40℃ 的工作温度下，合金仍具有较高的放电容量（320 mA·h/g）和良好的高倍率放电性能（1 C 放电容量为 295 mA·h/g）。经 250 次的充放电循环后，合金的容量保持率仍可达 88% 左右，显示出了良好的循环稳定性。当采用快速凝固方法制备上述低钴合金时，循环稳定性还能进一步得到提高。

5）其他元素的作用 钛、锆及钒本身就是吸氢元素，但它们对 AB_5 型电极合金性能的影响却不同。采用微量的钛替代镍时，可使合金的循环稳定性和放电容量得到提高。$MmNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金的放电容量可达 305 mA·h/g，并具有较好的综合性能。锆和钒对镍的部分替代会加大合金的吸氢粉化倾向，降低合金的循环稳定性。锡和锗对镍的部分替代能降低合金的平衡氢压力，提高合金的吸放氢速率，并能减少合金的氢化体积膨胀，使合金的循环稳定性得到改善。但合金放电容量也随锡或锗的替代量的增加而降低。

从合金的综合性能及价格等因素进行考虑，目前采用的 B 侧替代元素主要为 Ni、Co、Mn、Al 等几种元素。由于多元合金化是提高合金性能的重要途径，而不同合金元素对合金电化学性能的影响关系又比较复杂，在进行合金元素 B 侧优化时应加强对多元合金中的不同合金元素的协同作用进行研究，使合金的综合性能及性能价格比得到进一步的提高。

（3）非化学计量比对 AB_5 型合金性能的影响

据研究，非化学计量比（$AB_{4.8-5.7}$）合金的氢平衡压均比 AB_5 合金低，而且当 $B/A>5.0$ 时，容量下降。$B/A<5.0$ 时，循环寿命下降明显。非化学计量比无论是 B 侧增加或减小，均可提高高倍率放电性能。

对 $LaNi_5$ 的非化学计量研究表明：$LaNi_x$（$x=4.9\sim5.5$）氢化物的平台压与组成（x）有很密切的关系，随 x 增大，平台压增高，说明随 Ni 浓度的增高，氢化物的稳定性减小。

1.3 稀土储氢合金的制备方法及表面处理

1.3.1 稀土储氢合金的制备方法

（1）熔铸法

熔铸法制取储氢材料时都采用纯度较高的金属，一般纯度均大于 99.9%，主要是为了减少杂质对储氢材料性能的影响。混合稀土金属是制取 AB_5 型合金的主要原料，它的组成变化对储氢材料的性能影响较大，特别是 La、Ce、Pr、Nd 的不同含量配比将直接影响储氢材料的性能。

用熔铸法制取合金时，一般都在惰性气氛中进行。多数采用高频感应炉熔炼，该法由于电磁感应的搅拌作用，熔液顺磁力线方向不断翻滚，使熔体得到充分混合，易于得到均质合金。但熔炼过程中，由于熔融的金属与坩埚材料反应，有少量坩埚材料熔入合金中。如用氧化镁坩埚时，分别有 0.06%～0.18% Al、0.05% Zr 熔入。

合金经熔炼后注入一定形状的水冷锭模中，使熔体冷却固化。为了提高冷却速度，一般采用水冷铜模或钢模，而且为使冷却速度更大，采用了一面冷却的薄层圆盘式水冷模，后来又发展为双面冷却的框式模，统称为锭模铸造法，是目前大规模生产常用的、较合适的方法。

气体雾化法也是一种新型的制粉技术。它是将高频感应熔炼后的熔体用高压惰性气体（Ar）雾化成细小液滴，液滴在下落过程凝固成球形粉末收集于塔底。气体雾化时粉粒的凝固速度约为 $10^2\sim10^4$ K/s。气体雾化法的优点是直接制取球形合金粉，该法可以防止组分偏析、均化细化合金组织、缩短工艺、减少污染。这种雾化粉与锭模铸造锭经机械磨碎的同等粒径粉末相比，充填密度约高 10%，电极容量提高。

熔体快淬法是将熔融的合金喷射在旋转冷却轧辊上（有单辊和双辊之分），冷却速度为 $10^2\sim10^6$ K/s，急冷凝固制成薄带。单辊法是目前用得最多的，用这种方法制作急冷薄带时，与辊的回转速度、材质、喷嘴的直径、喷射压力、喷嘴前端与辊之间的距离有很大关系。用这种方法制备的合金具有宏观偏析少、析出物微细化、晶粒细小组织均匀等特点，因此合金吸放氢特性好。但由于快淬甩带法制得的合金厚度一般在 1 mm 以下甚至是微米级，有研究者尝试用冷却速度介于普通铸造和快淬之间的薄壁铸造工艺，制备了 10 mm 厚合金，也可取得较好性能效果，并可降低钴在合金中的用量。

各种铸造方法制得的储氢合金的特征见表 14.2-5。

表 14.2-5 各种铸造方法制得的储氢合金的特征

铸造方法	锭模铸造	气体雾化	熔体淬冷	
冷却速度/$K\cdot s^{-1}$	$T\times10$	$T\times(10^2\sim10^4)$	$T\times(10^2\sim10^4)$	$T\times(10^4\sim10^6)$
合金形状	由锭模决定	球形	薄片状	带状
结晶集合组织		等轴晶	柱状晶	柱状晶
结晶粒径	10～100	<20	<20	<10
晶格变形程度	大	大	小	小

（2）机械合金化法

机械合金化一般在高能球磨机中进行。在合金化过程中，为了防止新生的原子面发生氧化，需在保护性气氛下进行。保护气体一般用氩气或氦气。同时为了防止金属粉末之间、粉末与磨球及容器壁间的粘连，一般还需加入庚烷等。球磨时容易产生热量，因此球磨桶壁应采用冷却水循环。

机械合金化具有如下的特点：

1）可制取熔点或密度相差较大的金属的合金；

2）机械合金化生成亚稳相和非晶相；

3）生成超微细组织（微晶、纳米晶等）；

4）金属颗粒不断细化，产生大量的新鲜表面及晶格缺陷，从而增强其吸放氢过程中的反应，并有效地降低活化能；

5）工艺设备简单，无需高温熔炼及破碎设备。

虽然稀土储氢材料主要用高频感应熔炼制取，但用机械合金化方法可制取复合储氢材料。例如将 Mg 与 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ 合金用机械合金化制取了纳米相复合储氢合金。首先用感应熔制得 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ 合金，破碎成 1～2 mm 的合金粉后，与 100 目纯度为 99.9%的 Mg 粉混合，Mg 含量分别为 5%、10%、30%、50%，用高能球磨机制备复合合金。球与粉的质量比为 10:1，转速为 150 r/min，球磨时间为 20 h。球磨后合金粉的晶粒尺寸为 16～23 nm。结果发现，在球磨过程中由于 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ 与 Mg 发生固相反应生成 Mm_2Mg_{17} 相，获得的纳米相复合材料的吸氢行为与传统熔炼的 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ 不同。首先是纳米相复合合金的活化比传统合金要好，前者不需活化在室温下立即吸氢，后者在吸氢前需要几次活化循环。纳米复合物的吸氢动力学也比传统合金好得多。前者吸氢速度比后者要快 10 倍。这种活化和动力学的较大改善主要是由于样品中产生了纳米晶结构。纳米复合物的吸氢容量也大于传统合金。球磨 20 h 的 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ – 10% Mg 和 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ – 30% Mg 合金的吸氢容量分别为 1.70%和 2.30%，而传统合金为 1.25%（质量）。说明 Mg 对氢吸附有明显的贡献。另外，用球磨法制备的纳米复合物在 $p-C-T$ 曲线上出现 2 个平台，说明氢的吸附是由 2 个不同相进行。低压平坦相当于 $MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x$ 的吸氢平台，而高压平台还不大清楚，也许是 Mg 或 Mm_2Mg_{17}。

（3）还原扩散法制备金属间化合物

还原扩散法是将元素的还原过程与元素间的反应扩散过程结合在同一操作过程中直接制取金属间化合物。早在 1974 年美国 General Electric 公司的 Cech 就采用此法直接制取金属间化合物粉末，得到了廉价的 $SmCo_5$ 稀土磁性材料[29]。随后国内许多学者开始从事还原扩散法的研究，取得了一定的成果。普遍认为还原扩散法的产物取决于原料组成、还原剂用量、过程温度和保温时间等因素。

由于还原扩散法是将氧化物还原为金属后再相互扩散形成合金的，因此它具有很多优点。

1）还原后产物为金属粉末，不需破碎等加工工艺和设备；

2）原料为氧化物，价格便宜，设备和工艺简单，成本低；

3）金属间合金化反应通常为放热反应，无需高温反应和设备，总能耗低于由纯金属熔炼制取的合金。

但还原扩散法也有缺点，其最大缺点是产物受原料和还原剂杂质的影响，还原剂一般要过量 1.5～2 倍，反应后过量的还原剂及副产物的清除也是比较麻烦的。特别是合金中氧含量较高以及多组分的添加，及其在合金中的均一分布等都还有待进一步研究。

安田清隆等[31,32]对不同组成的 Mm_2O_3 用还原扩散法制取的 $MmNi_5$ 合金进行了 pcT 测试，发现 La 基 $MmNi_5$ 有平台区，而 Ce 基 $MmNi_5$ 无平台区，吸放氢量小。同时发现 Ce 基 $MmNi_5$ 中用 Co、Al、Mn 部分代替 Ni，吸氢能力明显增加。

（4）共沉淀还原法

共沉淀还原法是在还原扩散法的基础上发展起来的，是一种化学合成方法。采用各组分的盐溶液，加沉淀剂（如 Na_2CO_3）进行共沉淀，也就是说先制取出合金化合物，灼烧成氧化物后，再用金属钙或 Ca_2H_2 还原而制得储氢合金的一种方法。

共沉淀还原法制取储氢合金具有以下的优点：

1）不需高纯金属作原料，可用工业级的金属盐作为原料；

2）合成方法简单，成分均匀，基本上没有偏析现象，能源消耗低；

3）制得的合金是具有一定粒度的粉末，无需粉碎，比表面积大，催化活性强；

4）制得的合金容易活化，活化次数和强度都较小；

5）可用储氢材料的再生利用。

用共沉淀还原法制取稀土系 AB_5 型合金时，将试剂级 $LaCl_3$ 和 $NiCl_2$ 按金属原子比 La/Ni = 1/5 溶于水中，选定适宜浓度，并加入适当的沉淀剂，如碳酸铵或草酸铵，将 $(LaNi_5)^{13+}$ 沉淀为碱式碳酸盐或草酸盐，将沉淀物烘干，煅烧成混合氧化物，然后在氢气气氛中用金属钙还原成 $LaNi_5$ 合金，反应方程式如下：

$$La^{3+} + 5Ni^{2+} + 13/2CO_3^{2-} + yH_2O = LaNi_5(CO_3)_{13/2}\,yH_2O$$

$$LaNi_5(CO_3)_{13/2}\,yH_2O = LaNi_5O_{13/2} + 13/2CO_2\uparrow + yH_2O$$

$$LaNi_5O_{13/2} + 13/2Ca = LaNi_5 + 13/2Ca$$

沉淀剂除了用碳酸盐外，还可用草酸盐、柠檬酸等。用类似方法也可成功地制取 $LaNi_5M$，其中 M = Al、Mn、Fe、Co 等。

1.3.2　合金的制粉技术

上面介绍了储氢合金的各种制取方法，不同的方法有不同特点。就熔炼法而言，除气体雾化为粉状化，其余有锭状的、厚板状的、薄片状的，这些产物都不能直接应用，必须粉碎至一定粒度。例如，作为电池负极材料时，要求粉碎至 –200 目以下。因此，工业上采用了不同的破碎方式，一般有干式球磨、湿式球磨和氢化粉碎等。

（1）储氢合金的干式球磨

干式球磨是在保护性气氛中使物料受到磨球（或棒）球或棒的滚压、冲击和研磨而粉碎的一种方法。操作时应先将大块合金（一般小于 30～40 mm）通过颚式破碎机粗碎至 3～6 mm 左右，用对滚机中碎至 1 mm 左右，再进入球磨机中细碎。间歇式球磨时，一次球磨时间不宜太久，否则容易结于桶壁，难于取出过筛。现在工业上均采用边磨边筛的磨筛机。这种球磨机分内外 2 层桶壁，内桶壁为多孔板，其内装球和料，其外装有一层一定网目的筛网，粉碎的合金在离心力作用下过筛，收集于盛料桶内，筛上的则返回内桶中继续球磨，从而达到连续制粉的目的。这种磨筛机制粉的方法具有操作简单、能实现连续加料和连续出料、不易污染、生产量高的特点。

（2）储氢合金的湿式球磨

湿式球磨与干式球磨不同之处在于球磨桶内不是充入惰性气体，而是充入液体介质，即水、汽油或酒精等。球磨机也可采用立式搅拌的方式，即由搅拌浆带动球在桶内转动，先将合金块粉碎至 1 mm 左右放入，通过球料间碰撞、研磨而使其粉碎。其球磨强度受搅拌速度、球料比、球径大小配比和球磨时间等控制。经一定时间磨碎后，以浆料的形式放出澄清或过滤，直接用于负极调浆或真空烘干待用。用水作介质不会引起储氢材料的氧化，制得的粉末氧含量与干法完全一致。水磨法制粉工艺简单，不会出现粘壁现象，而且无粉尘污染，还能除去超细粉和部分锭表面氧化皮，从而提高电极性能。

（3）合金氢化制粉

合金氢化制粉是较早应用的一种方法，目前还有一定应用。它是利用合金吸氢时体积膨胀，放氢时体积收缩，使合金锭产生裂纹和新生面，促使了氢的进一步吸收、膨胀、碎裂，直至氢饱和为止。这样，根据粒度要求，只需1～2个循环，便可使合金大块30～40 mm粉碎至－200目以下。

氢化时将合金块装入铝盒再放入高压釜中，密封抽真空至1～5 Pa，通入0.1 MPa高纯氢气置换2～3次后，通入1～2 MPa高纯（99.99%）氢气，合金便很快吸氢，直至氢压为0 MPa，再通入1～2 MPa氢气，如此反复直至饱和为止，然后升温至150℃，同时抽真空15 min，排除合金中氢气。如反复1～2次后，抽真空后充氩气，冷却至室温出炉。

氢化制粉的优点是操作简单，氢化粉的容量高于球磨制粉10～20 mA·h·g^{-1}，活化也较快。缺点是需要耐高压设备，氢排除不干净时，容易发热，不利于大规模应用。

1.3.3 稀土储氢合金的表面改性处理

研究表明，虽然稀土储氢合金的储氢容量、$p-C-T$特性、氢扩散及储氢过程中的相变和体积膨胀等主要与合金的种类、成分、组织结构等有关，但其他性质，如活化与钝化、腐化与氢化、电催化活性与循环寿命等与材料的表面性质有很大关系。研究发现，通过对稀土储氢合金进行适当的表面处理，可以显著改变合金的表面特性，使储氢合金的综合性能进一步得到提高。

（1）表面包覆处理

该法是采用化学电镀或电镀的方法在储氢合金粉表面包覆一层Cu、Ni、Co等金属或合金，其作用主要是：①作为表面保护层，防止表面氧化及钝化，提高合金循环寿命；②作为储氢合金之间及其与基体之间的集流体，改善合金表面的导电性及导热性，提高活性物质利用率；③有助于氢原子向合金内部扩散，提高金属氢化物电极的充电效率，降低电池内压。

在合金粉表面包覆不同化学镀层（Cu、Co－P、Cr－P、Ni－P、Ni－Co－P及Ni－W－P）的研究发现，表面包覆合金有如下优点：①吸氢量大；②滞后小，可有效地利用吸氢能力、反应热、电化学能；③抗氢气中杂质水、氧、二氧化碳等的能力增强，材料劣化少；④活化容易、吸放氢速度快；⑤降低充放电循环的容量衰减，增加电极性能稳定性。

化学镀铜、Ni－P、Ni－B合金对$MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}$储氢合金的放电容量、电催化活性和快速放电能力的影响如表14.2-6所示。

从表14.2-6可以看出，合金包覆后的容量增加，尤其包铜为最佳，Ni－P也较好，Ni－B次之。包覆后的交换电流密度增加，快速放电能力有增加。但由于化学镀处理过程提高了合金的生产成本，并存在废弃镀液的排放处理问题等原因，因此在目前的生产过程中很少采用。

表14.2-6 化学镀对$MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}$电极性能的影响

镀层金属	放电容量 /mA·h·g^{-1}	交换电流密度 /mA·g^{-1}	快速放电能力/%
Cu（10%）	262	468	83.2
Ni－P（10%）	260	468	85.3
Ni－B（10%）	220	370	82.3
不包覆	172	237	77.1

（2）碱热处理

经浓（热）氢氧化钾溶液处理后，随着合金表面层中Mn、Al等元素的溶解，在合金表面形成一层具有较高催化活性的富镍层。它不仅提高了合金之间的导电性能，而且显著改善了电极的活化性能和高倍率放电性能。此外，在Mn、Al等元素的溶解地点，$La(OH)_3$容易以须晶的形式生长，可以防止合金表面层进一步腐蚀，提高合金的耐久性。碱处理时，碱液浓度、温度和处理时间是影响处理效果的因素，而碱液中掺入还原剂、氧化剂、螯合剂、氢氧化物等也为碱处理带来不同效果。一般认为，通过浓碱高温还原处理可以改善合金的动力学性能，提高高倍率放电能力，改善合金电极的循环寿命等。

（3）氟化物处理

经HF酸等氟化物溶液处理后，合金表面的微观结构有很大变化。合金的外表面为一层厚度约1～2 μm的氟化物（LaF_3）层所覆盖，在氟化物层下的亚表面则是一层电化学活性良好的富Ni层。同时由于在处理过程中，氟化物溶液中的H^+使合金表面层氢化，合金表面生成大量的微裂纹，使合金的反应比表面积显著增大，因此，经氟化物溶液处理后，合金的活化、高倍率放电性能及循环稳定性均得到一定改善。

（4）酸处理

稀土储氢合金经酸浸渍处理后可溶解除去合金表面的稀土氧化层，并在合金表面形成电催化活性良好的富Ni（Co）层。同时，由于合金表面层氢化产生较多微裂纹，使合金的比表面积增大，从而使合金的活化及高倍率放电性能得到改善。合金酸处理研究中常用的酸为盐酸、HAc－NaAc缓冲溶液、甲酸、乙酸及氨基乙酸等。日本三洋公司采用溶液对合金进行表面处理的研究表明，在改善合金的活化性能等方面，快速凝固合金和退火处理合金的酸处理效果优于普通的铸态合金。

酸处理的优点是温度低、在常温下就可迅速反应、时间短、设备简单、操作方便、酸浓度极低、不污染环境，是一种很有前途的表面处理方式。

1.4 储氢材料的应用

金属氢化物是一种多功能材料，除了有储氢特性外，还具有能量转换功能，因此其应用也很广。例如：①利用金属与氢反应的可逆性，可用于Ni－MH电池的负极材料制成小型民用或汽车用电池；②利用其吸氢密度大的特性作吸氢材料，可用于氢的储存、输送和氢燃料汽车用燃料箱等；③利用其选择性吸氢的特点，可用于氢气回收、精制和氘氚的浓缩、分离；④利用其温度－压力变换特性，可以实现热能和机械能的转换，制成热泵、热管、氢气压缩器、氢气发动机等；⑤利用其加氢催化性能可制成催化剂，用于甲烷合成、氨合成的加氢反应中；⑥利用储氢材料－氢气系统制成燃气发动机，用于氢能汽车、飞机和船舶；⑦可作热能、太阳能、地热能、核能和风能的储存介质；⑧利用氢化物吸热放氢的特点，可以将各种废热储存起来。

目前应用最广的Ni－MH电池，除用作小型民用外，尚可用作便携电动工具、电动汽车、电动自行车的电源。近年来随着Ni－MH电池容量和大功率、大电流放电性能的提高，其应用前景越来越广。在小型质子交换膜燃料电池上以储氢罐形式作为氢源的应用，也大有前途。其他应用也有不少人研究，但实际应用尚待开发。

2 锂离子电池材料

2.1 锂离子电池原理

锂离子电池一般由过渡金属嵌锂化合物做正极，碳材料做负极，采用在有机溶剂中溶有电解质锂盐的离子型导体做电解液。图14.2-12为锂离子电池的工作原理图。当电池充电时，正极材料$LiCoO_2$中Li^+被脱出，而在负极材料上发生反应是Li^+插入到碳材料的结构中形成Li_xC_6插入化合物。

在放电时，Li^+ 从 Li_xC_6 中脱出，重新回到 $Li_{1-x}CoO_2$ 中。

电极反应如下：

正极，$LiCoO_2 \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

负极，$6C + xLi^+ + xe^- \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6$

总反应，$6C + LiCoO_2 \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6$

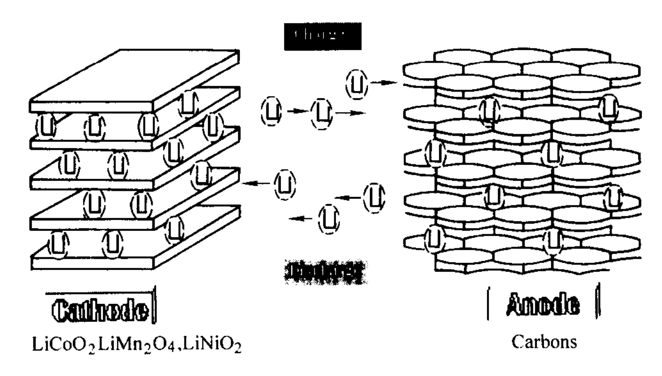


图 14.2-12　锂离子电池工作原理

正极材料、负极材料、电解液是影响锂离子电池性能的关键材料，本节主要对它们一一做简单介绍。

2.2　锂离子电池正极材料

2.2.1　锂离子电池正极材料的种类及其性能要求

锂离子电池正极活性材料一般为含锂的过渡金属嵌入化合物 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$ 等。为了保证锂离子电池的良好的性能，含锂的过渡金属嵌入化合物一般必须具备较高的氧化还原电位，从而使电池有较高的输出电压；锂的可逆嵌入和脱出过程中主体结构稳定，这样可确保良好的循环性能；嵌入化合物应有较好的电子电导率，较大离子扩散系数，以尽可能实现较小的极化，可以进行大电流充放电；嵌入化合物在整个电压范围内应化学稳定性好，不与电解液等发生反应；嵌入化合物应该尽可能便宜，对环境无污染等。随着锂离子电池的发展，对磷酸亚铁锂、高分子导电聚合物和有机硫化物等正极材料的研究，使正极材料的领域不断扩大。

2.2.2　钴酸锂正极材料

层状结构钴酸锂化学式为 $LiCoO_2$，为 $\alpha-NaFeO_2$ 六方晶形结构，R3m 空间群，氧采取畸变立方紧密堆积，Li^+ 和 Co^{3+} 各自位于立方紧密堆积氧层中交替的八面体位置，晶格常数 $a = 0.281\,6$ nm，$c = 1.405\,6$ nm，结构如图 14.2-13 所示。层状结构为锂离子提供了良好的脱嵌通道，锂离子的扩散系数为 5×10^{-9} $cm^2\cdot s^{-1}$，钴酸锂的电导率为 10^{-3} $S\cdot cm^{-1}$，属于半导体。钴酸锂理论电化学比容量 274 mA·h/g，但是只能有大约一半的锂可以脱嵌，实际比容量为 140～155 mA·h/g，和石墨类负极组装电池平均电压 3.7 V，理论比能量为 1 068 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，脱嵌可逆性好，可以快速充放电，循环性能好。

图 14.2-14 是钴酸锂充放电曲线，充电时相对于金属锂在 3.94 V 有一主平台，在 4.05 V 和 4.15 V 各有一个小平台。在 3.94 V，六方结构的缺锂 α 相和富锂 β 相共存，两相在 a 轴方向晶格尺寸几乎相同，只是在 c 轴方向晶格参数有变化。在 4.05 V 和 4.15 V 对应的平台是六方晶型与单斜晶型之间发生了相变，相变引起体积变化较小，使钴酸锂具有较好的循环稳定性。在 2.75～4.3 V（VS.Li^+/Li）范围内，锂离子在 Li_xCoO_2 中脱嵌可逆性较好，具有较好的结构稳定性，当充电电压由 4.3 V 提高到 4.4 V 时，钴酸锂的晶格参数 c 急剧变化，结构遭到破坏，其电化学性能和安全性恶化。钴酸锂充放电上限电压为 4.3 V。所以充电时随着锂的脱出，Co－Co 之间距离缩短，当 Co－Co 之间距离达到临界距离 0.282 nm 时，Li_xCoO_2 导电性发生突变，向金属转变，此时 Li_xCoO_2 中 $0.9 < x < 1$。

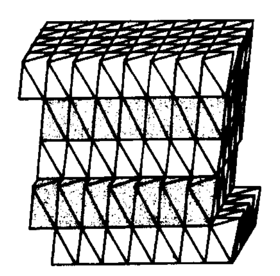


图 14.2-13　钴酸锂的结构

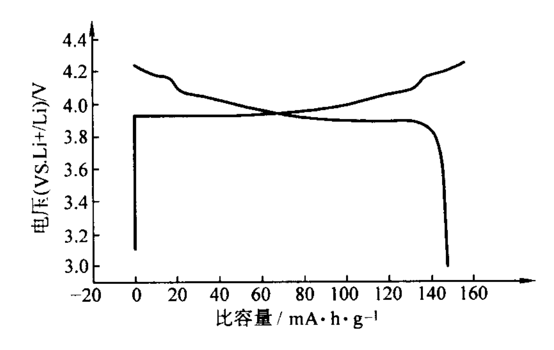


图 14.2-14　钴酸锂的充放电曲线

对钴酸锂进行掺杂和表面包覆等处理可以进一步提高结构稳定性，使材料可以在高于 4.3 V（VS.Li^+/Li）放电，钴酸锂的比容量得以提高，如用 MgO、ZrO_2、SiO_2、Al_2O_3 等对钴酸锂进行表面包覆改性，改性的钴酸锂在 4.5 V（VS.Li^+/Li）高电压下，循环稳定性大大提高，其放电容量可达到 180 MA·h/g。

镍钴锰三组分正极材料 $LiNi_{\frac{1}{3}}Co_{\frac{1}{3}}Mn_{\frac{1}{3}}O_2$，可以看作是钴酸锂的改性产物，虽然其放电平台电压低于钴酸锂材料，但在 2.75～4.2 V（VS.Li^+/Li）范围内，放电容量达到 140 mA·h/g，在 2.75～4.4 V（VS.Li^+/Li）范围内，放电容量达到 170 mA·h/g，循环性能和安全性能较好，并且材料成本大大降低，是未来动力电池的首选材料之一。

2.2.3　镍酸锂正极材料

镍酸锂分子式为 $LiNiO_2$，和钴酸锂一样，为 $\alpha-NaFeO_2$ 形结构，R3m 空间群，晶格常数 $a = 0.288\,0$ nm，$c = 1.418\,7$ nm，氧采取立方密堆积，镍和锂交替占据氧密堆八面体的空隙。锂离子在镍酸锂结构中的扩散系数为 2×10^{-7} $cm^2\cdot s^{-1}$，镍酸锂的电导率为 10^{-1} $S\cdot cm^{-1}$，属于半导体。

镍酸锂理论的比容量为 275 mA·h/g，实际容量已达 190～210 mA·h/g，但其首次充放电效率和循环稳定性比钴酸锂差。钴掺杂的镍酸锂首次充放电曲线如图 14.2-15 所示。与钴酸锂、锰酸锂相比，镍酸锂较高的放电容量，较低的价位使其成为替代钴酸锂的首选材料。

在合成镍酸锂过程中，Ni^{3+} 易还原成 Ni^{2+}，Ni^{2+} 和 Li^+ 离子半径接近，容易进入 Li^+ 层，阻止 Li^+ 的扩散，而且 O－Ni－O层电子的离域性差，导致充放电过程极化较大。当 Li^+ 脱出后，嵌入 Li^+ 层的 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 或 Ni^{4+}，而放电至 3 V 时，这些高价镍又不能还原，阻止锂的嵌入，导致首次较大的不可逆容量损失，非化学计量的 Li_xNiO_2 中阳离

子混乱占位的现象使其电化学性能恶化。

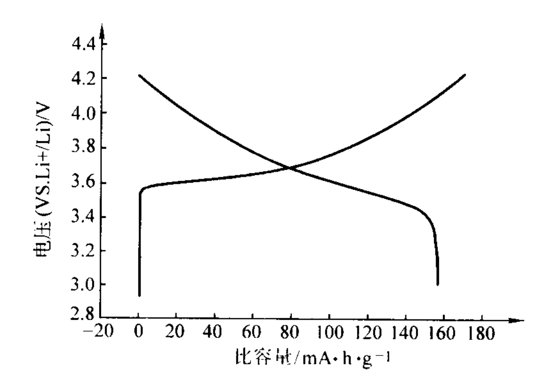


图 14.2-15 掺钴镍酸锂首次充放电曲线

掺杂和表面包覆的方法对镍酸锂进行改性，可以提高其电化学性能和安全性能。如掺杂 Al 后的改性镍酸锂材料的循环性能和耐过充性明显优于镍酸锂；同时掺杂 Ti 和 Mg 后，如 $LiTi_{0.125}Mg_{0.125}Ni_{0.75}O_2$ 可逆容量可达 190 mA·h/g，充电态下热稳定性得到了提高；Li_xNiO_2 表面包覆一层 ZrO_2、MgO 等，也同样达到了改善电化学性能和提高安全性的目的。以 $Co(OH)_2$ 表面包覆的球形 NiOOH 为前驱体制备改性镍酸锂正极材料，其热稳定性和钴酸锂相当，过充性能优于钴酸锂材料。

2.2.4 尖晶石锰酸锂正极材料

尖晶石锰酸锂化学式为 $LiMn_2O_4$，三维隧道结构，属于立方晶系，为 $Fd\bar{3}m$ 空间群，晶格参数 $a_0=0.8239$ nm。在晶体结构中，Li^+ 占据四面体 8a 位置，锰离子占据八面体 16d 位置，O^{2-} 占据 32e 位置。$LiMn_2O_4$ 的基本结构框架 [Mn_2O_4] 是一种非常有利于 Li^+ 脱出和嵌入的结构，因为八面体 16c 与四面体 8a 和 48f 共面的网络结构为锂离子的扩散提供了通道。锂离子在尖晶石锰酸锂结构中的扩散系数为 6×10^{-10} $cm^2\cdot s^{-1}$。尖晶石锰酸锂的电导率为 10^{-6} $S\cdot cm^{-1}$，比钴酸锂和镍酸锂低，属于半导体。

尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的理论比容量为 148 mA·h/g，实际比容量一般在 115 - 125 mA·h/g 之间，图 14.2-16 是尖晶石锰酸锂的首次充放电曲线，在 3.3 ~ 4.35 V（VS.Li^+/Li）之间充放电时，可逆性好，在 4.05 V 和 4.15 V 各有一个可逆平台。尖晶石锰酸锂具有较好的热稳定性，高脱锂后 λ - MnO_2 在 385℃才开始分解、且放出热量较钴酸锂和镍酸锂低。

在4.15 V可逆平台上，$Li_xMn_2O_4$ 的 x 值小于 0.35，两个晶格常数不同的立方结构尖晶石相共存，在充放电过程中随着锂的反复脱嵌晶格发生膨胀和收缩，循环时容量衰减常常在此阶段发生；而 $Li_xMn_2O_4$ 中的 x 值从 0.5 到 1 时，平台电压为 4.05 V，为单一尖晶石固溶体相，此阶段循环容量衰减较小。

向尖晶石锰酸锂中引入适当的离子是目前研究较多也是比较有效的提高其结构稳定性的方法，如向尖晶石锰酸锂中掺杂 Li、Mg、Zn 等价态较低的金属离子，这些离子进入 16d 位置，造成 Mn 的价态升高，从而抑制 Jahn - Teller 效应；而向尖晶石锰酸锂中掺杂 Co 离子后，Co 离子半径比锰小，部分 Co 占据了 16d 位置，使晶胞发生收缩，同时 Co - O 键键能也比 Mn - O 键键能大，使结构稳定性增强；掺杂 Cr、Ni 同样能稳定尖晶石结构的八面体位置，使循环性能得到提高；引入氧、氟、碘、硫、硒等阴离子也能明显提高尖晶石锰酸锂的结构稳定性；此外，利用尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的高温固相反应可以制备出复合 $LiMn_2O_4$，用氧化硼锂玻璃、MgO、或者 Al_2O_3 等对尖晶石锰酸锂进行表面包覆，可以减少比表面积，减缓 HF 的侵蚀作用，也能大大提高其循环稳定性。

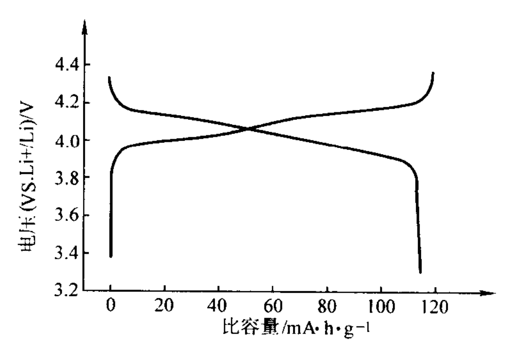


图 14.2-16 尖晶石锰酸锂充放电曲线

2.2.5 $LiMnO_2$ 正极材料

$LiMnO_2$ 有 m - $LiMnO_2$ 和 o - $LiMnO_2$ 两种晶型。m - $LiMnO_2$ 具有和 $LiCoO_2$ 相似的 α - $NaFeO_2$ 型层状结构，属于单斜晶系，空间点群为 C 2/m，锂占 MnO_6 层间的八面体位置；o - $LiMnO_2$ 具有岩盐结构，属于正交晶系，空间点群为 Pmnm。

$LiMnO_2$ 理论容量为 285 mA·h/g，大约是尖晶石锰酸锂的 2 倍，实际容量大于 150 mA·h/g。但是 $LiMnO_2$ 属于热力学亚稳态，在 Li^+ 的嵌入/脱出循环中，Mn^{3+} 会从 Mn - O 层嵌入到锂层，占据 Li^+ 的位置，形成类尖晶石结构，造成电化学容量的下降。一般通过掺杂 Al、Co、Cr、Ni 等来稳定其结构，提高 $LiMnO_2$ 循环稳定性。有人合成了 $Li_{0.6}Na_{0.5}MnO_2$ 材料，其在 4.2 ~ 2.5 V（VS.Li^+/Li）充放电时，容量可达 145 mA·h/g，循环过程中容量衰减小，没有向尖晶石结构转化。以氢氧化锰作为插层前体，采用离子交换反应将柱撑离子引入主体层板夹层，能够合成出层柱结构的 $LiMnO_2$，其可逆容量大于200 mA·h/g，且具有较好的循环稳定性。

2.2.6 磷酸亚铁锂

磷酸亚铁锂分子式为 $LiFePO_4$，橄榄石结构，磷原子占据四面体 4c 位，铁原子和锂原子分别占据八面体 4c 和 4a 位。空间点群为 Pbnm，晶胞参数 $a=1.0334$ nm，$b=0.6008$ nm，$c=0.4693$ nm，晶胞体积为 0.291 4 nm^3。

磷酸亚铁锂理论比容量为 170 mA·h/g，所有的锂均可以发生脱嵌，生成相似结构的 $FePO_4$，实际比容量可达 165 mA·h/g左右，其放电电压平均为 3.4 V（VS.Li^+/Li）左右。磷酸亚铁锂脱嵌可逆性和循环稳定性均较好。$LiFePO_4$ 全充电以后进行的热分析表明，明显放热峰在 250 ~ 360℃，放热量低于 $LiMn_2O_4$ 材料，较好的安全性有望使其成为动力电池首选的正极材料。然而，$LiFePO_4$ 的密度为3.6 g/cm^3，比 $LiCoO_2$ 低得多，在电化学过程中，扩散系数小，电子导电率较低。

在磷酸亚铁锂结构中，氧的分布近似密堆六方形，锂离子移动的自由体积小，室温下电流密度太大会造成容量降低。磷酸亚铁锂脱锂后生成的 $FePO_4$ 的电子和离子电导率均较低，和中心的 $LiFePO_4$ 构成两相结构，影响 $LiFePO_4$ 的充分利用，控制成为整个电化学过程的控制步骤。可以通过在制备过程中镀碳、加碳制成复合材料、掺杂金属离子、加入金属粉末诱导成核等方法对 $LiFePO_4$ 进行改性，以提高其导电性和快速充放电能力。

2.3 锂离子电池负极材料

2.3.1 锂离子电池负极材料的种类和性能要求

锂离子电池负极材料一般为各种碳材料，如石墨、中间相碳微球、石油焦、热解碳、碳纤维等，新型的负极材料包括锡基合金、锡基氧化物、硅基合金、碳纳米管等，作锂离子电池负极材料一般须具备如下条件：储锂容量高、在电池的充放电循环中体积变化小、电子导电率高、在电解液中不溶解、锂离子在电极材料中的存在状态稳定、锂在主体结构中嵌入和脱嵌反应快等。其中天然石墨、中间相碳微球、石油焦等碳材料在锂离子电池中占主导地位。下面对它们做简单的介绍。

2.3.2 天然石墨碳材料

石墨是典型的层状结构，碳原子呈六角形排列并向二维方向延伸，层间的作用力为范德华力。石墨有六方石墨和菱形石墨两种结构，六方石墨以 ABAB... 形式堆垛，菱形石墨以 ABCABC... 形式堆垛。从动力学角度考虑，菱形结构石墨更有利于锂离子的脱嵌。天然石墨分为鳞片石墨和无定形石墨（又称微晶石墨）。鳞片石墨晶面间距（d_{002}）为 0.335 nm，由六方石墨和菱形石墨组成，呈高度取向性，Lc 一般为几十到上百个纳米。微晶石墨纯度低，主要为六方结构，晶面间距（d_{002}）为 0.336 nm，其结构由许多微小晶体组成，每一个晶体就是一个完整的石墨片层，但片层的取向是随机的，不同于鳞片石墨的大片取向结构。

锂离子可以在石墨层间可逆脱嵌，嵌锂时，在不同电位下形成多级嵌锂化合物 GIC，嵌锂化合物最大嵌入表达式 LiC_6，其理论容量 372 mA·h/g，图 14.2-17 是嵌锂化合物 GIC 结构图。锂离子在石墨中实际嵌入容量和石墨的结构无序度有关。锂离子在碳层之间进行脱嵌时的反应主要发生在 0～0.25 V 左右（VS.Li^+/Li），具有良好的充放电电压平台。图 14.2-18 是含碳 99%鳞片石墨首次充放电曲线，鳞片石墨可逆容量可达 300～350 mA·h/g。微晶石墨可逆容量可达 300 mA·h/g，不可逆容量较大。石墨材料经过表面改性和结构调整后，部分结构变成无序化，或在石墨晶体内形成纳米级的孔、洞和通道等结构，锂在石墨中的嵌入量大大高于其理论比容量。

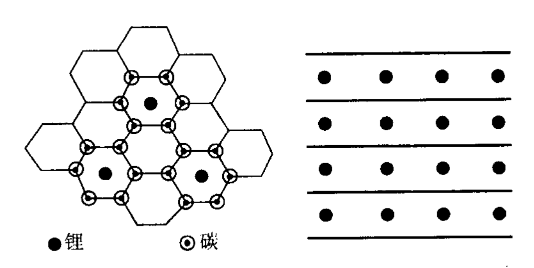


图 14.2-17 GIC 的结构图

首次充电时，在石墨电极表面会形成一层固体电解质层（SEI）。SEI 的形成是有机电解质溶液等发生还原分解引起的，其主要组成为 Li_2CO_3 和 $ROCO_2Li$，SEI 膜对电子绝缘而对离子导电，可以阻止溶剂进一步反应。SEI 膜的组成、微观结构、致密度、厚度、反应消耗的电量等对电池性能影响较大，一般与碳材料微观结构、表面官能团、比表面积以及电解质溶液的组成和添加剂有密切关系。天然石墨对电解液比较敏感，在含 PC 等溶剂的电解质溶液中，不能形成致密有效的钝化膜，PC 和 Li^+ 共同插入石墨层间，导致石墨层的剥离。可用于天然石墨的电解质溶剂体系有：EC + DEC + DMC（1:1:1）、EC + DEC（1:1）、EC + DMC（1:1）等。

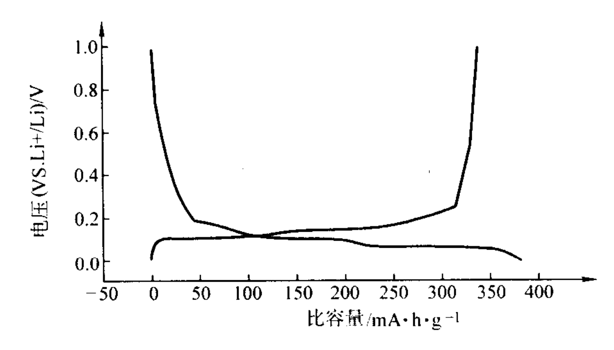


图 14.2-18 天然鳞片石墨充放电曲线

天然鳞片石墨具有很强的各向异性，锂嵌脱只能从石墨边缘面进行，动力学性能差，倍率充放电不理想，此外，天然鳞片石墨结晶度较高，层间距较小，锂离子在石墨中嵌入和脱出会引起大约 10% 体积变化，反复充放电容易造成石墨结构的坍塌，所以天然鳞片石墨循环性能欠佳。而微晶石墨特殊的结构更有利于大电流充放电，循环稳定性较鳞片石墨好。

表面包覆、表面氧化、掺杂和氟化等方法可以改善天然石墨的电化学性能。如用高分子聚合物等包覆在天然鳞片石墨表面形成一层无定型碳，包覆石墨一方面保持了石墨材料电压低而平坦和嵌入容量高的特性，又改善了和电解液的相容性，表面无序的结构有利于电池大电流充放电。天然石墨价格便宜，容量高，改性鳞片石墨已经在锂离子电池中大量使用。

微晶石墨存在问题是纯度较低，需经过高温煅烧等提纯处理后才能使用，我国湖南有丰富的微晶石墨资源，对其开发和利用很有前景。

2.3.3 中间相碳微球

沥青类化合物热处理时，发生热缩聚反应生成具有各向异性的中间相小球体，把中间相小球从沥青母体中分离出来形成的微米级球形碳材料就成为中间相碳微球，简称 MCMB。得到的小球在 700～3 000℃热处理后可用作电池的负极材料。中间性碳微球属于人工石墨，呈球形颗粒，堆密度比较高，比表面积较小，其内部结构呈径向排列，其 2 800℃石墨化的 MCMB 层间距（d_{002} = 0.335 9～0.337 nm 之间）大于石墨的层间距（d_{002} = 0.335 nm）。

经过 2 800℃处理的 MCMB 的首次充放电曲线，和天然石墨充放电曲线很相似。经过 2 800℃处理的 MCMB 比容量可达 300 mA·h/g，首次充放电效率大于 90%，和钴酸锂正极材料组装电池，循环 500 次容量保持可达 95%。MCMB 特殊的结构使其表面存在许多暴露着的石墨晶体边缘，这种结构有利于大电流充放电和循环过程中结构稳定性。不同温度下处理的 MCMB 具有不同的电化学性能（表 14.2-7）。低温处理的 MCMB 放电容量大于理论容量 372 mA·h/g，不可逆容量也很大，造成这一性质的原因是内部存在很多无序的结构，大量的锂离子掺杂到这些无序结构中，并与内部官能团发生不可逆反应，导致不可逆容量增大。有人还认为是热处理温度低于 2000℃时的 MCMB 晶体结构中含有空洞，因此在充放电反应过程中，除了插层反应形成 Li－GICs 外，空洞也具有一定的储锂能力，由此使 MCMB 的充放电容量大大增加。处理温度大于 2 000℃以上时，随着热处理温度的提高，MCMB 的石墨化程度越高，比容量也越高。目前在锂离子电池

中使用的基本上是经过 2 800℃以上处理的材料。

表 14.2-7 MCMB 放电比容量与热处理温度关系

热处理温度 /℃	放电容量 /mA·h·g^{-1}	热处理温度 /℃	放电容量 /mA·h·g^{-1}
700	750	1 800	170
800	480	2 000	170
900	380	2 200	190
1 000	320	2 400	200
1 200	240	2 600	230
1 400	220	2 800	280
1 600	190		

采用溶剂共还原法在 MCMB 表面钉扎纳米 SnSb 合金颗粒合成碳/非碳纳米复合材料，其比容量大于 400 mA·h/g，MCMB 的改性一方面有效地降低了纳米合金之间的团聚，另一方面提高了材料的比容量，且改性后的 MCMB 具有较好的循环性能，首次充放电效率大于 85%。

中间相碳微球体积和重量比容量均较高，循环稳定性好，具有较好的动力学性能，能够大电流充放电，是目前锂离子电池主要的负极材料。

2.3.4 焦炭

焦炭属软炭材料，有石油焦和沥青焦等。石油焦呈涡轮层状非结晶结构，石墨化程度较低，晶粒尺寸小，一般 Lc 为几个纳米以下，晶面间距（d_{002} = 0.34 ~ 0.35 nm）较大，比石墨面间距（d_{002} = 0.335 nm）大得多。

石油焦是由石油沥青在 1 000℃左右热处理，脱氧、脱氢而成，这类炭材料中存在一定杂质、难以制备高纯炭。和石墨材料比较而言，焦炭可逆容量较低，用作锂离子电池负极材料时，比容量最大为 186 mA·h/g，是石墨材料的一半，不可逆容量较高；无明显放电平台、起始插锂电位较高，一般在 1.1 V（VS.Li$^+$/Li）以下开始插锂，造成电池的端电压较低。其优点是其对电解液不敏感，与 PC 等电解液相容性好，不会造成电解液的分解，锂与电解液在石墨表面形成的钝化层不易分解，耐过充、过放性能好，锂离子在其中扩散速度较快，有利于快速充放电。

2.4 电解质材料

电解液作为电池的重要组成部分，在电池中起到在正负极之间形成良好的离子导电通道的作用，一般要求具有离子电导率高、热稳定性好、化学稳定，与电池内部活性物质和集流体等不发生反应，另外还要低毒性。锂离子电池电压高达 3 ~ 4 V，而水溶液电解液耐电压低，不超过 2 V，不适合作锂离子电池电解液，而必须采用非水电解液体系作为锂离子电池的电解液。目前锂离子电池有液态和聚合物两种类型。

2.4.1 非水有机溶剂液态电解质

1）有机溶剂　作为锂离子电池有机溶剂液态电解液包括有机溶剂和电解质盐两部分。有机溶剂必须是非质子溶剂；极性高以溶液足够的锂盐，得到较高的电导率；熔点低，沸点高，蒸汽压低。常用介电常数与黏度的比值作为选择有机溶剂的参数，要求有机溶剂具有较大的介电常数和较小黏度，但是单一溶剂很难同时满足上面所有要求，所以一般需要配成多元溶剂使用以取长补短。通常，环状酯类具有高介电常数和高的黏度如 PC、EC，而链状酯如 DMC、DEC 等黏度低，介电常数也低，一般采用将两种以上溶剂混合的方法来提高溶剂的综合性能，其性能优于单一溶剂。表 14.2-8 是锂离子电池常用的几种有机溶剂的性能。

2）电解质盐　锂离子电池电解质盐是一些含锂的盐类，要想得到电导率高的电解质，电解质盐在溶剂中一定要有高溶解度，而溶解度与其晶格能和溶剂化程度有关，由于晶格能与正负离子半径总和成反比，晶格能越小，越容易电离，因此电解质锂盐多选用具有较大体积的氧或氟的复式盐。电解质盐分无机电解质盐和有机电解质盐，锂离子电池常用无机电解质盐有 $LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$。

表 14.2-8 锂离子电池常用有机溶剂的性能（一般为 25℃）

溶剂	熔点/℃	沸点/℃	密度/g·cm^{-3}	溶剂电导率 /S·cm^{-1}	黏度（25℃） /10^{-3}Pa·s	介电常数 （20℃）	摩尔质量	偶极距 /10^{-30}cm
乙烯碳酸酯（EC）	39	248	1.322	< 10^{-7}	1.86（40℃）	89.4（40℃）	88.1	16.011
丙烯碳酸酯（PC）	-49	240	1.198	2.1 × 10^{-9}	2.5	64.4	102	17.379
二甲基碳酸酯（DMC）	3	90	1.07	< 10^{-7}	0.59	3.1	90.1	
二乙基碳酸酯（DEC）	-43	127	0.98	< 10^{-7}	0.75	2.8	118.1	
乙基甲基碳酸酯（EMC）	-55	108			0.65	2.9		
四氢呋喃（THF）	-109	65 ~ 67	0.887	2.1 × 10^{-7}	0.48	7.75	72.10	5.704
γ-丁内脂 γ-BL	-43	202 ~ 204	1.13	1.1 × 10^{-8}	1.75	39	86.09	13.743

有机电解质盐包括 $LiCF_3SO_3$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiN(CF_3SO_3)_2$ 等。

无机电解质盐的性能比较如下。

热稳定性顺序：$LiAsF_6$〉$LiBF_4$〉$LiPF_6$

耐氧化性顺序：$LiAsF_6$〉$LiBF_4$〉$LiPF_6$〉$LiClO_4$

表14.2-9是不同电解质盐溶解在不同的混合有机溶剂中的电导率。不论哪种混合有机溶剂，电解液的导电率顺序为：$LiPF_6$〉$LiClO_4$〉$LiBF_4$。

$LiAsF_6$ 电导率、热稳定性等都具有相当优良的性能，但是其毒性限制了它的应用。$LiClO_4$ 氧化性很强，会引起电池的安全性问题。$LiBF_4$ 电导率不如其他几种材料高，而且会引发环醚的聚合反应生成 BF_3。$LiPF_6$ 的电导率最高，虽然分解温度较低，容易分解为 PF_3 和 LiF，但是通过适当处理，能够避免分解及电解质聚合，是目前锂离子电池使用最多电解质盐。

表14.2-9　一些锂盐在混合有机溶剂中电导率

($mS\cdot cm^{-1}$，20℃)

有机溶剂	$LiPF_6$	$LiBF_4$	$LiClO_4$
EC+DMC(1:2,体积分数)	10.0	4.9	8.4
EC+DME(1:2,体积分数)	18.1	12.7	16.5
EC+DEC(1:2,体积分数)	7.0	3.2	5.2

有机电解质盐主要有含氟有机锂盐和有机硼酸酯锂盐等。其中三氟甲基磺酸锂（$LiCF_3SO_3$）和 $LiPF_6$ 相比，具有较好的热稳定性和适当的电导率，在锂的一次电池中得到应用。三氟甲基磺酰甲基锂[$LiC(SO_2CF_3)_3$]熔点为271～273℃，热分解温度高达340℃以上，为目前电解质锂盐中稳定最好的锂盐，电导率比其他有机阴离子锂盐均要高，使用温度范围宽，是比较有希望的电解质材料，但是目前有机电解质锂盐在锂离子电池中实用化的不多。

目前一种可替代现有电解质锂盐的新型材料——二草酸合硼酸锂（LiBOB）正在引起人们广泛的兴趣，该电解质盐具有优异的高温性能，能在负极表面形成致密的SEI膜，对正负极有很好的热稳定性，对水相对不敏感，是一种很有前景的新型电解质材料，但在碳酸酯类有机溶剂中溶解性、导电性和低温性能都低于 $LiPF_6$，开发新的溶剂体系是提高其使用性能的关键。

2.4.2　聚合物电解质

聚合物锂离子电池与传统液态锂离子电池的区别在于使用了具有离子导电兼具隔膜作用的聚合物电解质代替了传统的液态电解液，聚合物锂离子电池具有薄型化、形状任意化、安全等优点。聚物电解质按聚合物形态分为固体聚合物电解质和凝胶聚合物电解质两种，固体聚合物电解质导电性不理想，实用性差，在此不多做介绍。

有些有机溶剂作为增塑剂添加到固体聚合物电解质中，固体电解质变成了凝胶电解质，这种凝胶电解质电导率比原来的固体电解质高2个数量级。现在实用化的聚合物锂离子电池所用的电解质均为凝胶电解质。凝胶聚合物电解质由聚合物、增塑剂和电解质盐组成，常用的聚合物有聚丙烯腈、聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸酯等，增塑剂主要是采用锂离子电池液态电解质中常用的有机溶剂，主要有PC、EC、GBL、DMC、DEC、EMC等，电解质盐有 $LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$ 等。

凝胶电解质主要有聚醚系、聚丙烯腈系、聚甲基丙烯酸酯系、聚偏氟乙烯系等几大类。

交链、嫁接、共聚加入添加剂等方法通常用来提高凝胶电解质的力学和导电性能，如PEO凝胶电解质力学性能较差，可以通过紫外辐射、热、光等引发聚合使PEO形成交联结构，降低聚合物在溶剂中的溶解性，提高力学性能。偏氟乙烯与六氟丙烯聚合形成的共聚物，其导电性得到了提高。聚合物电解质要求离子电导率大于 $10^{-3}S\cdot cm^{-1}$，电位窗口大于4.8 V，在-20～100℃具有较好的稳定性，在常温使用保持5年以上，能进行卷绕，对环境友好等，表14.2-10是常用几种的聚合物电解质的导电率。

表14.2-10　常见几种聚合物电解质的导电率

聚合物电解质	离子导电率/$S\cdot cm^{-1}$
PEO/EC-PC-$LiClO_4$	2×10^{-3}
PAN/EC-PC-$LiClO_4$	2×10^{-3}
PAN/EC-PC-$LiN(CF_3SO_2)_2$	2×10^{-3}
PVC/EC-PC-$LiClO_4$	1×10^{-3}
PMMA/GBL-$LiBF_4$	3×10^{-3}
PVME/PC-$LiClO_4$	1×10^{-3}
PEO-AcryL/PC-$LiClO_4$	7×10^{-3}
PVE-MMA/PC-$LiClO_4$	2×10^{-3}
PVDF-HFP/EC-PC-$LiPF_6$	1×10^{-3}

3　质子交换膜燃料电池材料

质子交换膜燃料电池是一种直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效地转化为电能的发电装置。这种装置的最大特点是反应过程不涉及到燃烧，因此其能量转换效率不受"卡诺循环"的限制，能量转换效率高达60%～80%，实际使用效率是普通内燃机的2～3倍。另外，它还具有燃料多样化、排气干净、噪声小、环境污染低、可靠性高及维修性好等优点。它被认为是21世纪全新的高效、节能、环保的发电方式之一。

对于质子交换膜燃料电池（PEMFC），双极板、质子交换膜、电催化剂和气体扩散层都存在关键材料和关键技术问题。目前在质子交换膜燃料电池电池中，材料费的绝大部分用于质量交换膜、催化剂和双极板。

3.1　双极板

双极板的作用是连接上一个单电池的阳极与下一个单电池的阴极，保证反应气体在电极的整个表面上均匀分布，从前一个阴极收集电流传给下一个阳极，即双极板不但形成提供反应物和产物的流场，同时要传导电流。双极板的体电阻及接触电阻将影响电池内部的欧姆压降，因此双极板材料的选择和结构设计对于电池寿命、比能量、燃料电池小型化、轻量化都有重要的影响。具体说来，双极板的功能及材料相关的要求如下：①分隔氧化剂和还原剂，要求双极板必须有阻气功能，不能用多孔透气材料；②有收集电流的作用，必须采用电的良导体；③双极板同时处于氧化介质和还原介质环境，电解质具有强烈的酸性或碱性，工作时电池组有一定的温度，所以双极板材料必须能在这种条件下和工作电位范围内具有抗腐蚀能力；④双极板两侧要加工或置有使反应气体均匀分布的通道，即流场，以确保反应气体在整个电极各

处均匀分布，所以双极板材料必须具有良好的加工性；⑤极板是热的良导体，以保证电池组的温度均匀分布和排热方案的实施。

高功率电池组的双极板一般采用玻璃碳材料，但价格昂贵，成本约占电池组造价 40%～60%。国内外正在开发表面改性的金属板、膨胀石墨板和复合型双极板等。

石墨双极板一般由碳粉或石墨粉与可石墨化的树脂制备。石墨化的温度通常高于 2 500℃，而且要按照严格的升温程序进行。另外为减少气体的渗透率，还须在真空条件下注入一种低黏度的环氧树脂。但由于石墨双板比较脆，机械强度较低，因此石墨双极板机加工流场的成本很高。目前加拿大 Ballard 公司采用膨胀石墨冲压或滚压浮雕方法制备带流场的石墨双极板。

为降低石墨双极板的加工成本，注塑石墨板主要采用石墨粉或碳粉与树脂（酚醛树脂，环氧树脂等）、导电胶等黏接剂相混合，采用注塑、浆注等方法来制备双极板，有的还在混合物中加入金属粉末、细金属网以增加其导电性，有的在混合物中加入碳纤维、陶瓷纤维以增加其强度。但该石墨双极板的导电性、导热性都较差。目前正在发展将石墨粉与热塑性树脂均匀混合的注塑石墨双极板。

表面改性的薄金属板（特种钢、合金铝、钛、黄铜等）。薄金属双极板，强韧性，导电性、导热性、致密性均较好，易于批量生产，金属双极板通过机械加工的方法，可以加工成各种流场，也有采用冲压的方法来加工流场。但其耐蚀性比较差，满足不了燃料电池长期稳定运行的需要。通过表面改性、合金化或复合可以提高其耐蚀性。

复合板是采用薄金属板或其他强度高的导电板作为分隔板，厚度很薄，一般为 0.1～0.3 mm，边框采用塑料、聚砜、碳酸酯等，减轻了电池组的质量，边框与金属板之间采用导电胶粘接，以注塑与焙烧法制备的有孔薄碳板或石墨板或石墨油毡作为流场板。结合了石墨板和金属板的优点。复合双极板具有耐腐蚀、体积小、质量轻、强度高等特点，是发展的趋势之一。其结构如图 14.2-19。

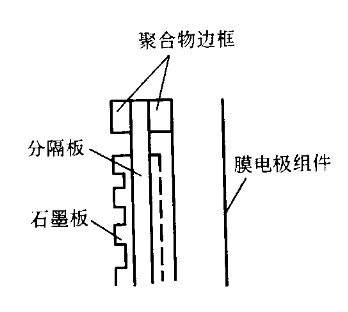


图 14.2-19　复合板结构示意图

3.2　质子交换膜

质子交换膜（PEM）是 PEMFC 的核心部件，PEM 与一般化学电源中使用的隔膜不同：它不只是一种隔膜材料，还是电解质和电极活性物质（电催化剂）的基底；它是一种选择透过性膜，而通常的隔膜属于多孔薄膜。

对燃料电池用质子交换膜要求如下：①气体渗透性低，以起到阻隔燃料和氧化剂的作用；②高质子传导率；③水分子在平行离子交换膜表面的方向上有足够大的扩散速度，避免电池局部缺液；④热稳定性好，以承受在电池加工和运行中不均匀的热量冲击；⑤干湿转换性能要好，电池在加工过程中会使膜失去水分，而在电池的运行过程中为了获得最大的质子传导率，质子交换膜要在全湿状态下工作，因此要求膜的尺寸稳定性、含水量等具有很好的干湿转换性；⑥材料的分子量充分大，即材料的互聚和交联程度高，以减弱高聚物的水解作用；⑦膜的表面性质适合于与催化剂结合；⑧具有一定的机械强度、可加工性好，满足大规模生产的要求；⑨适当的价格/性能比。

全氟磺酸树脂膜是指由碳氟主链和相当数量的带有离子交换功能基团—SO_3H 的全氟聚醚侧链组成的共聚物，其化学结构见图 14.2-20。

$$-\!\!\left(CF_2-CF_2\right)_x\!\left(CF_2-\underset{\displaystyle \left(O-CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}\right)_m-O-\left(CF_2\right)_n-SO_3H}{\underset{|}{CF}}\right)_y$$

Nafion® 117	$m \geqslant 1$，$n=2$，$x=5\sim13.5$　$y=1000$
Flcmion®	$m=0.1$，$n=1\sim5$
Aciplex®	$m=0.3$，$n=2\sim5$，$x=1.5\sim1.4$
Dow membrane	$m=0.6\sim2$，$x=3.6\sim10$

图 14.2-20　全氟磺酸树脂膜化学结构示意图

全氟磺酸树脂膜具有超选择性、导电性、化学稳定性、热稳定性、机械力学性能，很适于用做燃料电池的质子交换膜，但是其离子交换容量、工作温度还有待进一步提高。另外膜的尺寸稳定性差，膜在干态与湿态时的尺寸变化可达 10%～20%，而且目前该膜的制作成本仍然很高。全氟磺酸树脂膜是目前应用最广泛的质子交换膜，如美国 Du Pont 公司生产的 Nafion 系列膜（包括 Nafion117、Nafion115、Nafion1135 和 Nafion105）、美国 Dow 化学公司研制的 XUS－B204 膜等。

为了进一步降低质子交换膜成本以及提高质子交换膜的质子电导率，通过将全氟的非离子化微孔介质与全氟离子交换树脂结合制成复合膜，微孔介质起到增强的作用，全氟离子交换树脂在微孔中形成质子传递通道，这既可以减少全氟离子交换树脂的用量，降低质子交换膜成本，也可以保持膜的质子传导性能。

全氟磺酸质子交换膜的工作温度一般在 130℃之内，为了进一步提高质子交换膜燃料电池的工作温度，以提高质子交换膜燃料电池的工作性能。目前对耐高温质子交换膜进行了大量的研究工作。

以聚苯并咪唑（PBI）为原材料，采用浸渍法制备掺杂 H_3PO_4 的 PBI 膜具有优良的质子传导性能，特别是在 130～150℃范围内具有高的质子传导速率。干燥制成的 PBI/H_3PO_4 膜在常温下的质子传导速率为 $5\times10^{-3}\sim2\times10^{-2}$ S/cm，而在 190℃时的质子传导速率则高达 3.5×10^{-2} S/cm。PBI/H_3PO_4 复合膜最显著的优势在于其价格远低于 Nafion 膜，但是这种膜存在着一个致命的缺点，即在其中的 H_3PO_4 分子极易随着燃料电池工作时产生的水而从膜内排出，从而造成膜的质子传导速率急剧下降。

聚芳环酸碱交联复合膜，将酸性的 PEEK 的 N 甲基吡咯烷酮（NMP）溶液与碱性的 PBI 溶液混合反应制取聚合物酸碱复合膜。这些膜具有良好的质子导电能力、热及尺寸与化学稳定性，甲醇的渗透也很低；其电导率较高，在 200℃下都能稳定存在。

用 SiO_2 掺杂 Nafion 的多孔架构质子交换膜在 145℃显示出良好的质子传导性能。这主要是因为在该膜中 SiO_2 作为

贮存水的介质，可以有效地防止水分蒸发损失的缘故。由该种膜组装的直接甲醇燃料电池的电性能优良。

无机酸与树脂的共混膜，无机酸具有很强的酸性，与具有弱碱性的树脂共混，或将杂多酸加入各种磺化树脂，制备出的质子交换膜的电导相对提高，而且可能提高工作温度的上限。

添加亲水性无机材料膜，其基本原理是向质子交换膜中混入具有亲水性的无机分子（一般为无机酸或杂多酸），以增大聚合物膜对水分子的约束力，增强水合作用，确保在高温条件下质子交换膜内仍保持一定的湿度，提高质子交换膜工作温度的上限以及提高质子传导速率。

3.3 电催化剂

PEMFC通常采用氢气和氧气（或空气）作为反应气体，其电池反应生成物为水，阳极反应为氢的氧化反应，阴极为氧的还原反应。为加快电化学反应速度，气体扩散电极上都含有一定量的催化剂，电极催化剂包括阳极催化剂和阴极催化剂。对于阴极催化剂，研究重点一方面是改进电极结构，提高催化剂的利用率；另一方面是寻找高效价廉的可替代贵金属的催化剂。阳极电催化剂的选用原则与阴极催化剂相似，但阳极催化剂应具有抗CO中毒能力。

目前，PEMFC主要采用铂作为电催化剂，它对两个电极反应均具有催化活性，而且可以长期工作。由于铂的价格昂贵，资源匮乏，使得PEMFC成本居高不下，限制了其大规模应用。PEMFC催化剂研究的主要方向是：①提高铂的利用率，降低其用量；②寻找新的价格较低的非贵金属催化剂。

（1）铂系电催化剂

氢气在铂上能发生均匀解离吸附，而且铂有利于氧气实现电子反应，因此现阶段催化剂以铂为主，但是由于目前电催化剂铂的利用率很低，约为10%，因此必须提高铂的利用率，降低铂载量。

最初，人们采用纯铂为催化剂，纯度高，但在使用过程中，温度升高导致铂粒子热运动加剧，会相碰连成片状或晶化，活性大大降低。后来，通过将铂分散于不同的载体中，制成复合电催化剂，可有效增加催化剂活性表面积以及降低铂载量。目前世界上PEMFC膜电极电催化剂广泛应用的是碳载铂Pt/C催化剂，以碳为载体，这主要基于以下几方面考虑：①较强的耐酸、碱性能（PEMFC环境为酸性介质）；②铂族金属的经济、高效利用，以碳为载体吸附性好，催化粒子高度分散、稳定，降低铂金属的担载量，强化其催化活性；③便于铂催化剂回收利用。目前铂担载量比早期的铂黑催化剂（铂用量为4 mg/cm^2）有很大降低，达到0.4 mg/cm^2。

为了提高燃料电池电催化剂抗CO气体中毒能力，目前对抗CO电催化剂的研究主要集中在PtM（M是某种贵金属或过渡金属）二组分合金方面，其中许多合金都表现出比Pt高的抗CO中毒能力。

PtRu合金电催化剂是目前为止研究最为成熟、应用最为广泛的抗CO电催化剂，目前大部分直接甲醇燃料电池采用PtRu作为其阳极催化剂。它通过Pt和Ru的协同作用降低CO的氧化电势，使电池在CO存在的情况下性能明显提高。但在以纯氢为燃料时，PtRu催化剂的活性明显低于Pt催化剂。

PtSn合金电催化剂活性及抗CO水平与PtRu电催化剂相近。由于热力学因素，PtSn合金在一定的组成下，表面组成与体相组成不一致，表面Sn的组成高于体相组成，这给催化剂的制备带来相当的困难，同时也给催化剂机理的研究带来了困难。

PtMo合金电催化剂被认为是一种很有希望的抗CO电催化剂，实验表明PtMo电催化剂电池在H_2/CO情况下，性能明显高于PtRu催化剂电池。研究中认为非担载型PtMo电催化剂在原子比为Pt:Mo = 77:23时表现出最好的活性，而担载型催化剂则在Pt:Mo = 4:1时活性最佳。

Pt/WO_3电催化剂由于WO_3的加入使Pt/WO_3及PtRu/WO_3对H_2/CO及甲醇的催化活性都有明显的提高。WO_3之所以提高了催化剂的活性，是因为它在这里起到了一种活性载体的作用。这样Pt上的电化学反应可以转移至WO_3载体上进行，这种情况称为氢表面溢流效应。通过这种效应，H_2的电催化氧化或甲醇的脱氢氧化都可通过WO_3进行，WO_3以H_xWO_3的形式传递质子，使甲醇脱氢形成$(CO)_{ads}$，同时使H_2O分解形成$(OH)_{ads}$，Ru或Pt也同时可形成$(OH)_{ads}$，使$(CO)_{ads}$在低电势下被氧化。而且WO_3的存在也使$(CO)_{ads}$的吸附减弱。

对于多组分电催化剂，研究了由Pt、W、Mo及Sn构成的二组分及三组分合金催化剂。PtW/C、PtW/C对H_2/CO和甲醇的催化活性都比纯Pt有所提高，PtSn/C只能提高对H_2/CO的催化活性；三组分电催化剂中PtRuW/C表现出最高的活性，无论是对H_2/CO还是甲醇都比二组分催化剂活性高。

（2）非铂系电催化剂

寻求Pt以外价格较低的电催化剂，是PEMFC电催化剂研究的一个重要方向。目前，非铂系电催化剂研究大多集中在氧还原阴极电催化剂。某些催化剂在浓H_3PO_4或KOH中缺乏足够的稳定性，但在聚合物电解质中可能是稳定的。在可能替代的催化剂中，较为引人注目的是热解或非热解的过渡金属大环化合物，这些活性大环催化剂有可能促进氧获得4个电子而被还原。如钴卟啉（$TpOCH_3PPCo$或CoTMPP及其衍生物）和四氮杂烯钴（CoTAA），酞菁铁（FePc）和四羧酸酞菁铁（FePcTc），对酞菁钴（CoPc）、四羧酸酞菁钴（CoPcTc）、四苯卟啉钴（CoTPP）和四苯卟啉铁（FeTPP）等。

3.4 气体扩散层

气体扩散电极是PEMFC的核心部件，而气体扩散层是电极的重要组成材料。气体扩散层必须满足以下性能要求：①均匀的多孔质结构，赋予它优异的透气性能；②低的电阻率，赋予它高的电子传导能力；③结构紧密且表面平整，减小接触电阻，提高导电性能；④具有一定的机械强度，利于电极的制作，提供长期操作条件下电极结构的稳定性；⑤具有化学稳定性和热稳定性；⑥低的制造成本，高的性能价格比。

常用的气体扩散层材料有碳纤维纸、碳纤维编织布、非织造布及炭黑纸等。但有的也使用金属材料，如扁平的金属海绵——网状金属镍。目前碳纤维纸是一种广泛应用于电极中的气体扩散层材料，其中以日本的Toray碳纸应用最为广泛。

加拿大巴拉德电力系统公司日前开发出了一种可使用于燃料电池氢气或氧气扩散的碳纤维纸“AvCarb Grade - P50T”，其特点是能以较低的成本投入批量生产。

北京有色金属研究总院和北京理工大学共同研制的憎水性气体扩散层，除了使用炭黑和憎水剂外，还加入了发孔剂，其孔隙率控制在0.70左右，具有表面平整、透气性好、电阻小等优点。

4 固体氧化物燃料电池材料

固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell，SOFC）是一种直接将燃料气体和氧化气体中的化学能转换成电能的全固体组件能量转换装置，它可采用的燃料范围广，不仅能用 H_2 作燃料，还可直接用 CO、天然气（甲烷）、煤汽化气，碳氢化合物、NH_3、H_2S 等作燃料。其工作原理如图 14.2-21 所示。电极反应如下：

阴极 $O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$

阳极 $H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e$

（或 $CH_4 + O^{2-} \longrightarrow CO，CO_2，C_2H_4，C_2H_6$）

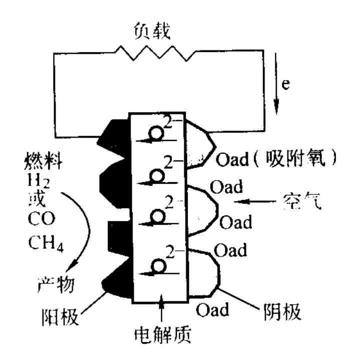


图 14.2-21 固体氧化物燃料电池工作原理图

早在 1839 年，英国人 William Grove 就报道了燃料电池的原理，但固体氧化物燃料电池的起步却比较晚。1899 年，Nernst 发现了固体氧化物电解质；1937 年 Baur 和 Preis 首次操作固体氧化物燃料电池，其工作温度为 1000℃，自此，固体氧化物燃料电池技术取得了很大的进展。

SOFC 是继磷酸燃料电池（PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）之后的能量转换效率最高的第三代燃料电池系统，SOFC 较前两代燃料电池具有以下优点：①使用全固体组件，不存在漏液和腐蚀管理问题；②操作温度高（800 ~ 1 000℃），可以利用化石燃料（通过外部或内部重整）；③不需要使用贵金属催化剂，从而节约了贵金属；④余热温度较高，可以直接利用，从而实现热、电联供，大大提高燃料的综合利用率，据报道其综合效率可以达到 90%；⑤燃料的排放污染极低，是火电的十分之一。这类电池最适合于分散和集中发电，被称为 21 世纪的一种绿色发电技术。

目前，SOFC 在国外的应用现状还处于示范阶段。美国对 SOFC 的研究处于世界领先地位，2001 年 8 月投资了 5 亿美元进行 SOFC 的研制开发。目前美国国内开展该项目的单位主要有西屋动力公司、霍尼韦尔公司、Delphi 自动系统公司等几家。美国西屋公司曾经卖给日本东京煤气公司和大阪煤气公司数台 25 kW 的 SOFC 堆进行示范运行，也卖给荷兰 ECN 一个 100 kW 的电站运行示范，运行时间超过一年。国外能做到千瓦级的 SOFC 堆的单位都是有实力的大公司，但是也都只处于研究和开发阶段。作为日本“月光计划”的一部分，日本国内的三菱重工业公司在这一方面发展迅速，计划于 2010 年将 SOFC 推入实用化水平。

中国作为世界上最大的煤炭生产国和消费国，开发以煤作为一次能源的高温型 SOFC 具有特别重要的意义。国内 SOFC 的主要研制单位有大连化物所、上海硅酸盐所和中科院北京化冶所等。

我国在固体氧化物燃料电池（SOFC）技术方面，已经制备出厚度为 5 ~ 10μm 的负载型致密 YSZ 电解质薄膜，研制出一种能用作中温 SOFC 连接体的 Ni 基不锈钢材料。负载型 YSZ 薄膜基中温 SOFC 单体电池的最大输出功率密度达到 0.4 W/cm²，负载型 LSGM 薄膜基中温 SOFC 单体电池的最大输出功率密度达到 0.8 W/cm²。这些技术创新为研制千瓦级、十千瓦级中温固体氧化物燃料电池发电技术的研发奠定了坚实基础。

固体氧化物燃料电池（SOFC）是采用氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）为固体电解质，锶掺杂的锰酸镧（LSM）为空气电极，Ni－YSZ 为阳极的全固态陶瓷结构。

SOFC 的关键材料包括电解质材料、阳极材料、阴极材料和双极分离器材料，本节将对 SOFC 的关键材料进行较详尽的叙述。

4.1 电解质材料

电解质最主要的功能是传导离子，因此它首先必须具有较大的离子导电能力；第二由于燃料电池在运行过程中，在阳极室和阴极室分别输入还原、氧化气体，因而要求电介质在氧化、还原的环境中性能稳定；第三，由于氧化、还原气体渗透到两极与电解质的三相界面处分别进行氧化、还原反应，因而为阻止氧化气体和还原气体的相互渗透，电解质必须是一个良好的物理隔离层，而电极材料须具备多孔性以利于气体渗透；第四，由于电解质中的电子导电会减少电池的电流输出效率，因此电解质的电子导电能力应很小；最后，为了减少电解质和电极之间的阻抗，要求电解质与电极间易形成电极膜。

4.1.1 稳定化 ZrO_2

纯的 ZrO_2 不能用作电解质，主要由于其离子导电性太差。室温下，ZrO_2 具有单斜晶型结构；在 1 170℃ 以上时，单斜晶结构转变为四方晶型结构；在高于 2 370℃ 时，转变为立方的萤石结构。四方相向单斜相的转变会产生约 3% ~ 5% 的体积膨胀，这是纯 ZrO_2 不能用于电解质的另一原因。然而，向纯的 ZrO_2 中添加某些低价金属的氧化物，可以使其立方萤石结构在室温下稳定存在，同时提高氧空穴浓度，即提高氧离子导电性并拓宽离子导电所对应的氧分压区间，使稳定化 ZrO_2 适合于作固体氧化物燃料电池的电解质。这些金属氧化物被称为稳定剂。常用的稳定剂有 CaO，MgO，Y_2O_3，Sc_2O_3 和某些稀土氧化物。这些氧化物在基体 ZrO_2 中的溶解度很高，且能与之形成立方萤石结构，该结构在很大的组成及温度范围内可以稳定存在。

ZrO_2 的稳定化过程可以通过下面的方法实现，即用尺寸相当的 2 价或 3 价阳离子取代主体晶格离子 Zr^{4+}。这种替代不仅稳定了立方的萤石结构且通过电荷对消产生了大量的氧空穴。该过程的方程如下：

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2YZr' + Vo'' + 3Oo$$

其中 Y_2O_3 为稳定剂。高的氧空穴浓度导致高的氧离子流动性，稳定化 ZrO_2 中氧离子的传导过程即是通过氧离子经由空穴的移动来实现的。在全稳定的 ZrO_2 中，钇稳定的二氧化锆（YSZ）是目前高温燃料电池系统主要使用的电解质材料。其中，Y_2O_3 的含量（摩尔分数）一般为 8% ~ 10%。

稳定化 ZrO_2 的离子导电性取决于稳定剂的种类、添加浓度及使用温度，对氧分压的变化却不很敏感。完全稳定化 ZrO_2 由于其高的导电性及体积稳定性是稳定化 ZrO_2 最常用的形式，其导电性与温度的关系遵循 Arrhenius 型形式。由于 Y_2O_3 取材广泛且价格较便宜，尽管 YSZ 的导电能力不是最高，但它最为常用。

4.1.2 其他电解质材料

稳定化 Bi_2O_3 在所知的氧离子导体中，在参照温度下表现出极高的导电性，但其离子导电对应的氧分压区间太小，当工作环境的氧分压太低时很容易被还原成金属铋。稳定化

Bi_2O_3 作为电解质的实际应用还有待进一步研究。

掺杂的 CeO_2 类似于 ZrO_2，掺杂有 CaO、Y_2O_3 和各种稀土氧化物的 CeO_2 也是一种极好的氧离子导体。与稳定化 ZrO_2 相比，该材料表现出更高的氧离子导电性和低的传导活化能。然而，在高温及还原气氛中这种材料会发生化学计量学的偏差并伴随有明显的电子导电性。这样，如果用 CeO_2 作电解质，就必须使其电子导电性降至最低。掺杂的方法已尝试用于改善 CeO_2 的离子畴，此外还可以通过在 CeO_2 电解质表面涂膜的方法来阻止其发生还原。

某些掺杂的钙钛矿型（ABO_3）氧化物在中等温度下表现出较高的离子导电性，因而有可能用作中温或低温电池的电解质。

4.1.3　电解质材料存在的问题

在固体氧化物燃料电池的工作条件下，完全稳定化 ZrO_2 具有很好的化学及相结构稳定性。其不足之处在于：该陶瓷较脆，极易由于组装及工作不同阶段引入电池的裂纹而发生破碎。电解质的破碎会引起燃料和氧化剂的交叉渗漏，降低电池的性能和效率，甚至会导致电池操作的失败。目前，用于提高电解质韧性的方法大多基于添加增韧剂的原则，近年来研究较多的增韧剂有部分稳定化 ZrO_2 和超微 Al_2O_3 颗粒，这些添加剂可以增强电解质的韧性而对材料的导电性无太大的影响。

另外，YSZ 的离子导电率相对电子导体的电导率来说还很低，有待开发具有高离子导电率的电解质；在电解质的制备技术上，要制备既致密又很薄的电解质膜技术复杂；在开发中温燃料电池方面，需要研制在中温下具有较大离子导电率的电解质材料。

4.2　阳极材料

（1）Ni/YSZ 金属陶瓷

Ni/YSZ 金属陶瓷是固体氧化物燃料电池中最常用的阳极材料，材料中 Ni 的含量（体积分数）通常为 30%。在这种阳极中，YSZ 陶瓷材料主要起支撑作用，提供承载 Ni 粒子的骨架结构，阻止在 SOFC 系统运行过程中，Ni 粒子团聚而导致阳极活性降低，同时使得阳极的热膨胀系数能与电解质（YSZ）相匹配。Ni 是以多孔的状态均匀地分布在 YSZ 的骨架上（孔隙率一般为 20% ~ 40%），多孔 Ni 粒子除了给阳极中的电子流提供通道外，还对氢的还原有催化作用，因而 Ni/YSZ 成为目前广泛使用的阳极材料。

实验证明，这种 Ni/YSZ 结构的阳极材料的电导率和热胀系数都强烈地依赖于材料的组织结构和 Ni 的含量。金属陶瓷的导电性随 Ni 组分的变化呈 S 型曲线（见图 14.2-22），导电性的渗滤阀值为 30% Ni（体积分数）。金属陶瓷的导电性还取决于支持体的微观结构，在含 Ni 相同的情况下，比表面较低的支持体上 Ni 的覆盖度高，导致良好的 Ni 颗粒间的接触，金属陶瓷的导电能力也比较高。

金属 Ni 的热膨胀系数高于 YSZ，因此在阳极和电解质之间存在热膨胀不匹配问题。金属陶瓷之间严重的膨胀不匹配现象会导致较大的应力，破坏电池的操作。金属陶瓷的热膨胀系数随 Ni 含量增加而增大。为了降低该材料的热膨胀系数，同时保证材料的导电性，一般取 Ni 含量为 30%（体积分数）。解决不匹配问题常采用变化元件厚度及添加微量组分的方法来实现。

（2）其他阳极材料

Co/YSZ 金属陶瓷阳极已用于固体氧化物燃料电池，与 Ni 相比，Co 对硫有较高的容忍性，但它比较昂贵。

Ru/YSZ 金属陶瓷具有很好的抗熔结性能，它对燃料的重整活性也比较高，近年来已尝试用于阳极材料。

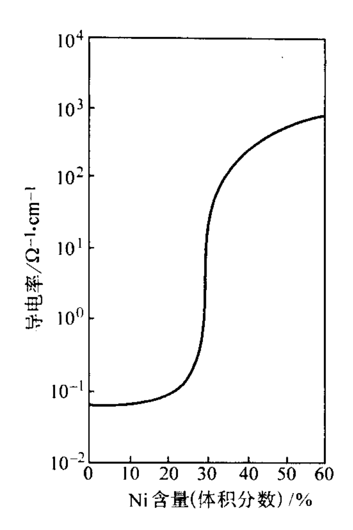


图 14.2-22　Ni/YSZ 金属陶瓷的电导率与 Ni 的关系图（T = 1 000℃）

4.3　阴极材料

（1）掺杂的 $LaMnO_3$

掺杂的 $LaMnO_3$，特别是 Sr 掺杂的 $LaMnO_3$，是固体氧化物燃料电池常用的阴极材料。其中，Sr 的浓度通常为 10mol%。

$LaMnO_3$ 是一种 P 型钛矿氧化物。纯 $LaMnO_3$ 室温下是正交晶型的，大约 387℃时会出现由正交向菱形晶型的转变。高温条件下，根据环境氧分压的不同，$LaMnO_3$ 可以表现出氧过剩、符合化学计量及氧不足三种形式。除氧可以出现非化学计量外，$LaMnO_3$ 中还可以出现 La 过剩和不足现象，当 La 过剩时会生成第二相 La_2O_3，La_2O_3 很容易与水化合生成 $La(OH)_3$，从而使阴极结构蜕变，因此电池的阴极材料多采用 La 不足的情形。

$LaMnO_3$ 的导电性可以通过低价离子的 A 位或 B 位取代来强化。在众多掺杂的 $LaMnO_3$ 材料中，Sr 掺杂的 $LaMnO_3$ 是目前较常用的阴极材料，该材料在氧化气氛中具有很高的电子导电性。Sr 掺杂通过用 Sr^{2+} 代 La^{3+} 增加了 Mn^{3+} 的浓度，因而增加了 $LaMnO_3$ 的电子导电性，其过程方程如下：

$$LaMnO_3 \xrightarrow{SrO} La_{1-x}{}^{3+}\,Sr_x{}^{2+}\,Mn_{1-x}{}^{3+}\,Mn_x{}^{4+}\,O_3$$

Sr 掺杂的 $LaMnO_3$ 的电子导电遵循小极化子传导机理。

纯 $LaMnO_3$ 的热膨胀系数为 11.2×10^{-6} cm/（cm·K）。掺杂 Sr 可以增加 $LaMnO_3$ 的热膨胀系数，且随 Sr 含量的增加热膨胀系数也增加。这样，阴极材料的热膨胀系数高于电解质的热膨胀系数。

（2）其他阴极材料

除了 $LaMnO_3$ 以外，还有像 $LaCoO_3$、$LaCrO_3$ 一类的氧化物可以用作 SOFC 阴极材料，它们是与 $LaMnO_3$ 相似的 P 型导电的钙钛矿结构氧化物。在相同的条件下，$LaCoO_3$ 的电导率比 $LaMnO_3$ 高，但 $LaCoO_3$ 在 SOFC 的氧化环境下，稳定性不如 $LaMnO_3$，同时它的热膨胀系数比 $LaMnO_3$ 大。大部分掺 Sr 钙钛矿结构氧化物的热膨胀系数与 YSZ 基本上相匹配。

4.4　双极分离器材料

（1）掺杂的 $LaCrO_3$

$LaCrO_3$ 是一种耐火性能很好的钙钛矿型氧化物。室温下氧化物以正交晶型存在，在约 240 ~ 280℃时发生由正交向菱形的晶型转变，这种晶型一直稳定存在于 1 000℃以下，进一步升高温度，在约1 650℃时转变成立方晶型。在氧化气

氛中，$LaCrO_3$ 保持其化学计量系数关系；在强还原条件下，$LaCrO_3$ 会出现氧不足现象。此外，$LaCrO_3$ 也会出现 La 位的不足与过剩。类似于 $LaMnO_3$，La 位过剩会导致 La_2O_3 的生成，进而形成氢氧化物，最终使双极分离器的结构蜕变。因此，双极分离器多采用 La 位不足的情形。

掺杂的 $LaCrO_3$ 的导电性可以通过在其 A 位或 B 位引入低价离子而得到改善。常见的掺杂剂有 Sr、Ca 和 Mg，在众多的掺杂剂中，Sr 最为常用。Sr 掺杂引起了 Cr^{3+} 向 Cr^{4+} 离子的转变，因此增加了材料的电子导电性。掺杂的 $LaCrO_3$，特别是 Sr 掺杂的 $LaCrO_3$，是固体氧化物燃料电池最常用的双极分离器材料。

室温下掺杂的 $LaCrO_3$ 的热膨胀系数为 6.7×10^{-6} cm/(cm·K)，当温度高于 240℃时，其值约为 9.2×10^{-6} cm/(cm·K)。向纯的 $LaCrO_3$ 中引入杂质离子会改变其热膨胀系数。

(2) 其他双极分离器材料

掺杂的 $YCrO_3$ 稳定性好，但耐火性不及 $LaCrO_3$，该材料也可以用于制备电池的双极分离器。

某些高温合金曾被考虑用作双极分离器材料，其导电性能够满足要求，主要问题是它与电池其他元件之间存在严重的热膨胀不匹配现象且长期使用很不稳定，解决这些问题可以采用在其表面涂陶瓷膜的方法。

5　熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）的概念早在 20 世纪 40 年代就开始出现，50 年代荷兰科学家 G. H. J. Broers 演示了世界上第一台 MCFC 电池，60 年代中期，美国军用车辆研究和开发中心（MERDC）成功地检测了输出量达到 1 000 W 的燃料电池，80 年代出现加压工作下的 MCFC。

目前，MCFC 研究主要集中在两个方面：①应用基础研究主要集中在解决电池的使用寿命，即电池材料抗熔融盐腐蚀方面；②MCFC 的试验电厂的研究，主要集中在美国、日本与欧洲等一些国家，目前试验电厂规模已达到 1～2 MW。MCFC 的工作温度为 873～973 K，采用碱金属碳酸盐（K、Li、Na)CO_3 的 $LiAlO_2$ 隔膜为电解质，可用净化煤气和天然气为燃料气，O_2 和 CO_2 为氧化剂，电催化无需使用贵金属。

MCFC 具有效率高（高于 40%）、噪声低、无污染、燃料多样化（氢气、煤气、天然气和生物燃料等）、余热利用价值高和电池构造材料价廉等诸多优点，是 21 世纪的绿色电站。

5.1　MCFC 电池

5.1.1　MCFC 工作原理和结构

简单地说，MCFC 就是利用水的合成反应产生电力。MCFC 的一般结构为：

燃料（负极）|电解质（液态或固态）|氧化剂（正极）

在 MCFC 中，负极常称为燃料电极（阳极，Ni 多孔体），正极常称为氧化剂电极或空气极（阴极，NiO 多孔体），两电极板间的电解质板一般是浸注 Li 和 K 的混合碳酸盐的 $LiAlO_2$ 多孔性陶瓷板组成。典型发电解质组成是 62% Li_2CO_3 + 38% K_2CO_3（mol）。其电解质是熔融态碳酸盐，电解质中离子导体是 CO_3^{2-}，电催化以雷尼镍和氧化镍为主。燃料有气态如氢气、一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物等。按电化学强弱，燃料的活性排列次序为：肼 > 氢 > 醇 > 一氧化碳 > 烃 > 煤。燃料的化学结构越简单，建造燃料电池时可能出现的问题越少。氧化剂为纯氧、空气和卤素。电解质是离子导电的材料，在液体电解质中应用微孔膜，0.2～0.5 mm厚。典型 MCFC 单体的结构图和工作原理图分别如图 14.2-23 和图 14.2-24 所示。

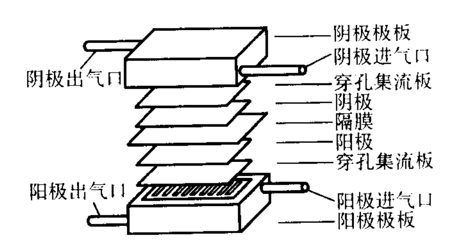


图 14.2-23　MCFC 燃料电池结构图

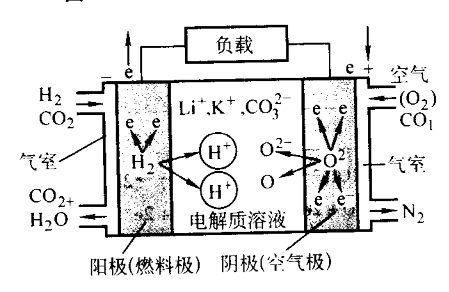


图 14.2-24　MCFC 燃料电池工作原理图

MCFC 中的电化学反应在气 - 液 - 固三相界面进行。MCFC 依靠多孔电极内毛细管压力的平衡来建立稳定的 3 相界面。在阳极，H_2 与电解质中的 CO_3^{2-} 反应生成 CO_2 和 H_2O，同时将电子送到外电路。在阴极，空气中的 O_2 和 CO_2 与外电路送来的电子结合生成 CO_3^{2-}。为保持电解质成分不变，将阳极生成的 CO_2 供给阴极，实现循环。电极反应可表示为：

阳极：$H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$

阴极：$4e^- + 2CO_2 + O_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-}$

总的电池反应：$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ + 电能

其电极反应过程可描述为：反应气体（燃料，空气和 CO_2 混合气体）通过由孔隙形成的气体通路扩散，在电解质膜中溶解并通过膜和结块扩散，最后在固体催化剂颗粒上进行反应。从物质转移角度分析，阳极气道内阳极表面上 H_2 被吸收，H_2O 和 CO_2 被释放，阴极气道的内阴极表面上 CO_2 和 O_2 被吸收。

5.1.2　MCFC 燃料电池特点

MCFC 具有能量转换效率高、洁净、无污染、噪声低、模块结构、可靠性高等特点。MCFC 燃料电池除了具有一般燃料电池的优点外，还有如下的特点。

1）MCFC 的燃料适应性强，可以使用多种多样的初级燃料，除氢气、天然气、煤气、沼气、煤粉等多种燃料外，还可使用火力发电厂不宜使用的低质燃料。

2）MCFC 不需要铂金催化剂，关键材料成本相对较低，所需资源容易获得。

3）MCFC 的发电规模可大可小。

4）MCFC 废热品位高，可与燃机、蒸气轮机等组成联合循环发电系统，效率可达 80% 以上。

与其他类型的燃料电池的相比，MCFC 具有最高的能量转换效率，如表 14.2-11 所示。

表 14.2-11 不同燃料电池的技术参数一览表

燃料电池种类	碱性（AFC）	磷酸（PAFC）	熔融碳酸盐（MCFC）	固体氧化物（SOFC）	质子交换膜（PEMFC）	直接甲醇（DMFC）
电解质	KOH	H_3PO_4	$LiCO_3^-$	ZrO_2	高分子	高分子
阳极	Pt/C	Pt/C	Cr，Al/Ni	Ni/ZrO_2	Pt，Ru/C	Pt，Ru/C
阴极	Metal/C	Pt/C	NiO	$Sr/LaMnO_4$	Pt/C	Pt/C
流动离子	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+	H^+
操作温度	室温～90℃	180～205℃	～650℃	800～1 000℃	室温～90℃	室温～130℃
操作压力	<60 Pa	<120 Pa	<120 Pa	常压	<30 Pa	<75 Pa
反应物	高纯度氢气	混合氢气	混合氢气	混合氢气	混合氢气	甲醇
可用燃料	精炼氢气、电解氢气	天然气、甲醇、轻油、沼气	天然气、甲醇、石油、煤炭	天然气、甲醇、石油、煤炭	天然气、甲醇、轻油	甲醇
氧化剂	O_2，空气					
阳极反应	$H_2+2OH^- \longrightarrow 2H_2O+2e^-$	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2+CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	$H_2+O^{2-} \longrightarrow H_2O+2e^-$	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH+H_2O \longrightarrow CO_2+6H^++6e^-$
阴极反应	$1/2O_2+H_2O+2e^- \longrightarrow 2OH^-$	$1/2O_2+2H^++2e^- \longrightarrow H_2O$	$1/2O_2+CO_2+2e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2+2e^- \longrightarrow O^{2-}$	$1/2O_2+2H^++2e^- \longrightarrow H_2O$	$3/2O_2+6H^++6e^- \longrightarrow 3H_2O$
池体材料	金属	石墨	镍，不锈钢	陶瓷	石墨，金属	石墨，金属
优点	低腐蚀性、低温	产热可利用	不受进气 CO 影响，产热可利用	不受进气影响，产热可利用，高温不需依赖触媒	功率密度高、体积小、重量轻、低腐蚀性、低温	不需使用燃料重组器，系统简化
缺点	需使用高纯度氢	进气 CO 会使触媒中毒	反应时需要循环使用 CO_2			发电效率较低，甲醇会穿透高分子膜
发电效率	40%	36%～42%	50%～60%	45%～60%	40%	30%
研究厂商	United Technologies（UTX）	United Technologies（UTX）	Fuel Cell Energy（FCEL）	Altair（ALTI）TechSys（TKSS）	Ballard（BLDP）Plug Power（PLUG）Proton Energy System（PRTN）	Mechanical Technology（MKTY）Medis Technologies（MDTL）
技术进展	80 kW	11 MW	2 MW	100 kW	250 kW	1 kW
应用领域	太空梭	中型热电共生厂	大型热电共生厂	热电共生厂	汽车、巴士、3C 用品	巴士、3C 用品、小型热电厂、汽车

5.1.3 MCFC 燃料电池的研究进展及应用

自从 20 世纪 40 年代 MCFC 问世以来，美国、日本以及西欧一些国家纷纷走在各领域的研究前端。1997 年美国熔融碳酸盐动力公司（M－C Power corpration）建立了 250 kW 试验电厂。1996～1997 年间，美国能量研究公司（ERC）建立了2 MW试验电厂。在 DOE 资助下，正在进行 5 年的 MCFC 商业开发计划，准备建立一个系统更简单、造价低的、可以使用多种燃料的标准化 2 MW 内重整 MCFC 电厂，和一个以天然气为燃料，加压外重整的 MCFC 商业化原型电厂。

日本目前从事于 MCFC 电池研究的单位至少 10 家以上。1994 年建成了两个 100 kW、电极面积 1 m² 加压外重整 MCFC。1 MW 外重整 MCFC 正在安装，以天然气为燃料时预计热电效率大于 45%，运行时间大于 5 000 h。由三菱电机与美国 ERC 合作研制的内重整 30 kW MCFC 已运行 10 000 h；三洋公司研制了 30 kW 内重整 MCFC。

德国 MTU 公司发展的至今世界上最大的 280 kW 单组电池正在运行中。荷兰拟建立两个 250 kW 外重整 MCFC，分别以天然气和净化煤气为燃料。在意大利 Ansaldo 公司正与西班牙合作开发 100 kW MCFC。

我国的燃料电池研究始于 1958 年。1993 年中国科学院大连化学物理研究所制备出 MCFC 用的隔膜，组装了单体电池，其性能已达到国际 20 世纪 80 年代初的水平。目前主要研究单位有长春应用化学研究所、北京科技大学和上海冶金研究所等。1995 年上海交通大学与长庆油田合作开始 MCFC 的研究，目标是开发 5～10 kW 的 MCFC。中国科学院电工研究所也开展了 MCFC 电站系统工程关键技术的研究与开发。

5.1.4 MCFC 燃料电池的技术关键及难点

MCFC 燃料电池的技术关键主要包括非技术性障碍和技术性障碍两个方面。从非技术角度来看，安装和运行成本过高是 MCFC 燃料电池实现商业化的主要障碍。分析表明，

MCFC 早期市场化，其系统配置成本应小于 1 000 \$ /kW，安装成本小于 1 500 \$ /kW，运行和维护成本小于 0.02 \$ / (kW·h)，而目前 MCFC 发电系统的系统配置价格为 1 250 ~ 1 470 \$ /kW，安装成本价格约为 2 100 \$ /kW，运行和维护成本价格约为 0.035 7 \$ / (kW·h)。因此，降低 MCFC 的成本和费用价格，开发更经济的 MCFC 是实现 MCFC 商业化的关键。

在技术方面，延长 MCFC 电池的寿命是实现其商业化的首要任务。一般认为 MCFC 电堆的寿命至少应为 40 000 h，其中 8 000 h 是以 80% 的负载连续运行，整个电站的可使用寿命应达到 25 年。在开发的初期，限制寿命的因素来自电池的结构，如电解质基体的裂缝和由此产生的气体交叉。电极蠕变主要出现在阳极、导致内阻增大。目前，影响 MCFC 使用寿命的主要限制因素是镍的缩减、高温腐蚀和电解质损耗。镍的缩减同氧化镍阴极融化成电解质和融化后的镍离子还原成金属镍有关。还原的镍粒子在电解质基体内形成的内部短路桥。电解质损耗主要是腐蚀所致，蠕变和蒸发也是原因，它导致内阻增大。

总之，MCFC 燃料电池的性能和使用寿命依赖于电池条件和使用的电池材料，因而要实现 MCFC 的商业化发展，解决这些问题显得至关重要。

5.2　MCFC 电极材料

5.2.1　阳极材料

最早采用的 MCFC 阳极材料为 Ag 和 Pt，为了降低电池成本而改用导电性良好的镍系材料组成的多孔性电极。多孔镍被用作 MCFC 的阳极，在高温下 Ni 将发生蠕变现象，从而影响了电池密封和电池性能。要使 MCFC 走向商业化，阳极材料的耐蚀性能、电催化性能、防止烧结和蠕变的性能都有待进一步提高。

为防止 Ni 在 MCFC 工作温度下发生蠕变和提高力学性能，国内外主要采用以下集中方法。

1) 向 Ni 阳极加入 Cr、Al 等元素，形成 Ni - Cr，Ni - Al，以达到弥散强化的目的。

但是与 Ni 相比，Cr 被氧化的电位明显偏低（Ni 为 -800 mV，Cr 为 -1 600 mV），用纯 Cr 或镀 Cr 的方法在 MCFC 中腐蚀性较大。而 Ni - Al 系金属间化合物具有良好的抗氧化性能和低密度，Ni - Al 化合物中，Ni_3Al 腐蚀产物是 Al_2O_3，保护性较好；NiAl 具有熔点高（1 359℃）、密度低（5.86 g/cm^3）和比强度高等优点。但是 Ni - Al 化合物存在低温塑性差、高温强度低的缺点，大大限制了它的应用。

2) 向 Ni 阳极中加入非金属氧化物，如 $LiAlO_2$ 和 $SrTiO_3$，利用非金属氧化物良好的抗高温蠕变性能对阳极进行强化。

3) 在超细 $LiAlO_2$ 和 $SrTiO_3$ 表面上镀上一层 Ni 或 Cu，然后将化学镀后的 $LiAlO_2$ 和 $SrTiO_3$ 热压烧结成电极，这种以非金属氧化物作为陶瓷核，具有很好的抗蠕变性能。

目前，国内外普遍采用 Ni - Cr，Ni - Al 作为阳极材料。近年来，利用阀金属铌所具有的良好的抗腐蚀性能及电催化性能，通过熔盐电化学表面合金化的方法使镍电极表面改性，以获得较理想的 MCFC 阳极材料。

5.2.2　阴极材料

MCFC 电池阴极材料普遍采用 NiO，而锂化处理的 NiO 具有电导率高、电催化活性好和制造方便的优点，被视为标准的 MCFC 阴极材料。然而 NiO 所面临的最大问题是随电极长期运行，阴极在熔盐电解质中将发生溶解和再沉积，最终将导致电池短路，严重影响电池寿命。其短路机理表示如下：

$$NiO + CO_2 \longrightarrow Ni^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$Ni^{2+} + CO_3^{2-} + H_2 \rightarrow Ni + CO_2 + H_2O$$

研究表明，以 NiO 为阴极材料，电池每工作 1 000 h，阴极的重量和厚度损失将达 3%。当气体工作压力为 0.1 MPa 时，阴极的寿命为 25 000 h，而当工作压力为 0.7 MPa 时，阴极的寿命仅为 3 500 h。为提高阴极的使用寿命，国外主要采用以下的方法：

1) 向电解质盐中加入碱土金属盐，如 $BaCO_3$、$SrCO_3$，以抑制 NiO 分解；

2) 以 $LiFeO_2$、$LiMnO_2$、$LiCoO_2$ 等作为电池阴极材料；

3) 向阴极中加入 Co、Ag 或 LaO 等稀土氧化物；

4) 以 SnO_2、Sb_2O_3、CeO_2、CuO 等材料作为阴极材料；

5) 降低气体工作压力，以降低阴极溶解速度；

6) 改变融盐电解质的组分配比，以缓解 NiO 熔解。

上述方法中，比较成功的是用 $LiCoO_2$ 和 $LiFeO_2$ 取代 NiO 作为 MCFC 的阴极材料，虽然它们在熔盐电解质中的稳定性明显地好于 NiO，尤其是 $LiFeO_2$ 在熔盐电解质中几乎不发生溶解，但是这类新材料的导电率明显地低于 NiO，而且由于材料本身的脆性，大尺寸的阴极电极难以加工，因此，人们将目光投向了 NiO 的改进上，如掺杂 Ce_2O_3 的 Li、Ni 氧化物阴极材料能够延长电池的使用寿命。

5.2.3　隔膜材料

隔膜是 MCFC 的核心部分，要求强度高、耐高温熔融盐腐蚀、浸入熔盐电解质后能阻气并具有良好的离子导电性能。早期的隔膜是用 MgO 制备，但 MgO 在熔盐中有微弱溶解并易开裂，目前普遍采用偏铝酸锂隔膜粉料（$LiAlO_2$）作为构成熔融碳酸盐燃料电池电解质隔膜的基质材料。$LiAlO_2$ 有 α、β 和 γ 三种晶相，分别属于六方、单斜和四方晶系，其中 β - $LiAlO_2$ 为不稳定相态。我国开发的 α - $LiAlO_2$ 和 γ - $LiAlO_2$ 两种晶相产品，采用廉价 Li 源和 Al 源，其原料来源方便，制备工艺简单，利于大规模生产。使用 α 相和 γ 相 $LiAlO_2$ 的粗料及细料，已成功地制备了 α - $LiAlO_2$ 隔膜和 γ - $LiAlO_2$ 隔膜，组装出百瓦级和千瓦级 MCFC 单电池。四种 $LiAlO_2$ 产品的物理性质见表 14.2-12。

表 14.2-12　各种 $LiAlO_2$ 粉料粒度及比表面积

名　称	α - $LiAlO_2$ 粗料	α - $LiAlO_2$ 细料	γ - $LiAlO_2$ 粗料	γ - $LiAlO_2$ 细料
平均粒度 /μm	2.89	0.33 ~ 0.45	4.0	< 0.18
BET 比表面积 /m^2·g^{-1}	4.4	124 ~ 140	4.9	45

MCFC 属于高温电池，多孔气体扩散电极中无憎水剂，电解质在隔膜、电极间分配靠毛细力实现平衡。为确保电解质隔膜中充满电解液，眼球隔膜中孔径最小，为防止阴极极化，促进阴极内氧的传质，其孔径应当最大。

5.2.4　双极板材料

双极板的作用主要是用来分割氧化剂和还原剂，并提供气体流动通道和集流导电的作用。双极板用的材料多为不锈钢310和316。在熔融电解质的作用下主要受 $LiCrO_2$、$LiFeO_2$ 腐蚀，其腐蚀层厚度（y）与时间（t）的关系为：

$$y = ct^{0.5}$$

一般来说，阳极侧的腐蚀速度高于阴极侧。目前，用于抑制和减缓双极板腐蚀的方法主要是在双极板阳极侧镀上一层镍；而在双极板的湿密封处（$LiAlO_2$ 隔膜的密封处）主要采用铝涂层保护。

双极板合成通常因电池规模的不同而异，对实验用的小电池通常采用机加工，而对大功率电池，采用冲压技术加工，以降低双极板的加工费用和提高电池组的比功率。

5.2.5 电极制备

电极的制备工艺与 $LiAlO_2$ 隔膜制备相同。将一定粒度分布的电催化剂粉料（如羰基镍粉）用高温反应制备的 $LiCoO_2$ 粉料或用高温还原法制备的 Ni－Cr（Cr 含量为 8%）合金粉料与一定比例的黏结剂、增塑剂和分散剂混合，并用正丁醇和乙醇的混合物作为溶剂配成浆料，用带铸法制膜，在电池程序升温过程中去除有机物，最终制成多孔气体扩散电极。

5.3 MCFC 燃料电池的展望

除氢气之外，还有一些气体如 CO、天然气、煤等也都可作为MCFC的燃料。这样，天然气、管道煤气都是大型燃料电池发电站可资利用的丰富燃料资源。从长远发展看，高温型MCFC系统是利用煤炭资源进行高效、绿色发电的首选模式。因此，结合我国国情和科技发展趋势，重点发展MCFC燃煤燃料电池技术、电动汽车应用燃料电池技术、分散发电燃料电池技术和农村燃料电池技术，开发以煤和天然气为燃料的燃料电池技术，积极推进MCFC的应用研究。MCFC燃料电池发电系统的一些关键技术问题的解决，对于改变我国目前能源结构体系，打破高度依赖煤炭消费的格局，开发以煤为一次能源的高温型MCFC具有特别重要的意义。

6 碱性燃料电池材料

目前，碱性燃料电池技术的发展已非常成熟，并已经在航天飞行及潜艇中成功应用。在 20 世纪 70 年代我国天津电源研究所及中科院大连化物所都开展了 AFC 研究。1979 年，天津电源研究所制成 1 kW 碱性氢氧燃料电池系统，试验时间达 1 200 h。与此同时，中科院大连化物所曾组装了 10 kW、20 kW 以氨气为燃料的碱性燃料电池和碱性石棉膜燃料电池系统。两种型号燃料电池均通过了例行的航天环模试验。AFC 用于载人航天飞行时，电池反应生成的水经过净化可供宇航员饮用，供氧分系统还可与生命保障系统互为备份。美国航空航天管理局在 60 年代已经成功将 Bacon 型 AFC 用于阿波罗登月飞行，所用的 AFC 的质量为 110 kg 贮能，额定输出功率为 1.42 kW，电压 27～31 V，寿命为 500 h。后来NASA又将功率更高的石棉膜型 AFC 作为机上主电源用于航天飞机，其功率为 12 kW，电压 275 V，寿命可达 2 000 h。美国一直在进行航空航天领域用 AFC 的改进研制，同时还在开发再生式氢氧燃料电池（RFC），拟作为高效贮能电池用于空间站和太空开发。此外德国西门子公司开发了 100 kW AFC，作为不依赖空气的动力源并在艇上试验已获得成功。

碱性燃料电池（AFC）是最早开发研制的燃料电池，但因其需价格昂贵的纯氢和铂催化剂，虽成功地应用于航空、航海，但没能在地面上得到应用。它的研究也时断时续。随着材料科学的进步，现在可以用涂少量贵金属的碳电极代替早期的铂电极，大大降低了材料费用。不久前瑞典皇家理工学院（KTH）提出将 AFC 装置与某些化工厂（如氨厂）联合可建造 500～600 MW 级大型发电站，为 AFC 在地面上的应用指出了光明的前景。

6.1 碱性燃料电池的工作原理及实例

碱性燃料电池单体是由正负两个电极（负极即燃料电极和正极即氧化剂电极）以及电解质组成。不同的是一般电池的活性物质储存在电池内部，因此，限制了电池容量。而燃料电池的正、负极本身不包含活性物质，只是个催化转换元件。因此燃料电池是名符其实的把化学能转化为电能的能量转换机器。电池工作时，燃料和氧化剂由外部供给，进行反应。原则上只要反应物不断输入，反应产物不断排除，燃料电池就能连续地发电。碱性燃料电池的电解质采用氢氧化钾溶液，其浓度随电池工作温度（65～220℃）不同可以变化。电池的电荷载体是 OH^-，它从阴极移到阳极，与氢气反应生成水和电子，在阳极形成的水迁移回到阴极，生成 OH^-。碱性氢－氧燃料电池反应原理如图 14.2-25 所示。

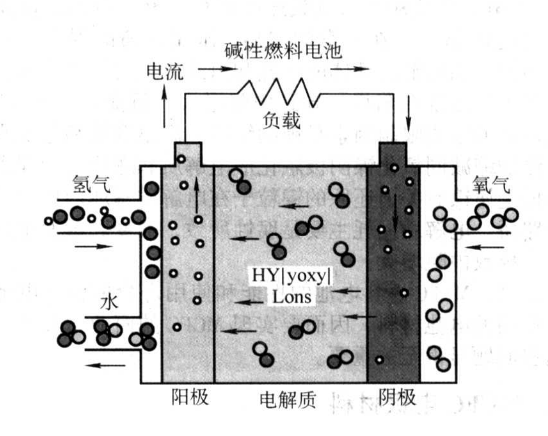


图 14.2-25 碱性燃料电池原理图

电极化学反应为：

负极 $H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

正极 $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$

电池反应 $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$

碱性燃料电池电解液氢氧化钾溶液对二氧化碳非常敏感，它们迅速发生化学反应，降低碱性燃料电池的性能，此外 CO、H_2O 和 CH_4 一定程度上也影响电池的性能。因此，碱性燃料电池的运行采用纯氢做燃料，纯氧做氧化剂，并使用 Pt、Au、Ag 等贵金属做催化剂，价格昂贵。电解质的腐蚀性强，寿命较短，这些特点决定了 AFC 仅限于航天或军事应用，不适合于民用。另外，只有燃料电池本体还不能工作，必须有一套相应的辅助系统，包括反应剂供给系统、排热系统、排水系统、电性能控制系统及安全装置等。

碱性氢－氧燃料电池有培根型（Bacon 型）和石棉膜型等。

6.1.1 培根型氢－氧燃料电池

培根型电池是 Bacon 建立的电池体系。电池以 H_2、O_2 为原料，工作温度 200～240℃，气体压力 2～5 MPa，电解液为 37%～50%的 KOH 水溶液，氢气电极为双孔径烧结式多孔镍电极。氧气电极为掺锂双孔烧结式多孔镍电极。电池的使用电压为 0.85 V，通常由几十个串联成电池组使用。1952 年制成第一台几千瓦的培根型燃料电池。培根电池的特点是采用双孔径电极，双孔径电极的结构分为两层：一层孔径较小，另一层孔径较大。装置电池时，气体一侧的电极孔径大，电解液一侧的孔径小，电解液面可以稳定在大、小孔的结合面上。可以使电化学反应赖以存在的气、液、固三相区稳定性大幅度提高，电极的能量效率上升。氢、氧电极的性能与其表面状态和工作温度密切相关，因此，在制作氢、氧电极时，必须考虑体系 pH 的变化、电极材料、工作温度等因素对电极性能的影响。

常用防水型氢电极由防水透气层、催化层和集流体三部分组成。透气层由 60%聚四氟乙烯乳液和 40%乙炔黑构成。催化层以催化剂和 20%聚四氟乙烯为主，辅以导电材料（石墨或乙炔黑）和造孔材料，电极制作程序是：

（聚四氟乙烯乳液＋乙炔黑）→调膏→碾成透气膜→抽提

（聚四氟乙烯乳液＋催化剂）→调膏→碾成催化膜→加压成型→保护气氛烧结

←导电网　　成品电极

在碱性溶液中，常用 Raney Ni 和硼化镍作催化剂，Raney Ni 是将一种镍－铝合金在热碱溶液中溶去其中的铝组分，即得分散性和活性都很高的 Raney Ni。另外，将镍－铝合金与羰基镍混合压制，在低于 80℃的热碱液中溶去铝，可以制成阳极极化小的催化电极。硼化镍催化剂是将 $NiCl_2$ 与 KBH_4 溶液共沉淀，再干燥处理，可以得到高活性的 Ni－B 混合物催化剂。如在共沉淀时加少量 $CrCl_2$ 能使活性更高。

在酸性溶液中，碳化钨（WC）是一种较好的催化剂材料。

培根型燃料电池在长期运行过程中比能量下降幅度小，常被用于空间电源。

6.1.2 石棉膜氢－氧燃料电池

该电池又称毛细膜燃料电池。燃料与氧化剂分别为氢和氧，用铂等催化的烧结镍或多孔碳作负极，多孔银作正极。电解液为 35%的氢氧化钾。可采用氢气循环动态排水系统，也可采用可靠的、适应空间环境的静态排水系统。单体电池性能介于离子交换膜氢氧燃料电池和培根型氢氧燃料电池之间，奉命较长。可用于载人飞船、灯塔、潜艇、无人气象站、电视差转台和一些军事通信设备等。

石棉膜能大量吸贮电解质，成为电解质载体。石棉膜的性能优于离子交换膜。工作温度在 80～150℃之间，可以在酸性或碱性介质中稳定工作。石棉膜由直径 20 nm 左右的石棉纤维构成。如果将石棉膜与毛细吸贮能力较小的多孔电极接触，石棉膜中的电解质将进入电极表面孔隙中，形成极薄的电解质层。石棉膜厚度为 0.77 mm，面积 15 cm × 15 cm，内部吸贮 5 $mol\cdot L^{-1}$ KOH 溶液，所用烧结式镍电极的孔隙率 85%，内有起增强作用的镍网。根据需要，可在氢电极的基体上镀铂，在氧电极基体上镀钯或银。

石棉膜燃料电池已在阿波罗（Apollo）登月飞行中成功地应用，但由于使用大量稀贵金属，成本高，应用范围受到限制。

国内外航天用碱性氢－氧燃料电池性能如表 14.2-13 所示。

表 14.2-13 国内外航天用碱性氢－氧燃料电池性能

FC类型		碱性培根型（Apollo 飞行）	碱性石棉膜型（Shuttle 飞行）	碱性石棉膜型 A 型（大连化物所）	碱性石棉膜型 B 型（大连化物所）	碱性石棉膜型 4001（天津电源研究）
输出功率/$kW\cdot 台^{-1}$	正常	0.60	7.0	0.50	0.30	0.4
	峰值	1.42	12.0	1.0	0.60	
工作电压/V		27～31	27.5～32.5	28±2	28±2	28±2
整机质量/kg		110	91	40	60	50
整机体积/cm^3		d57 L112	101×35×38	22×22×90	39×29×57	50 000
寿命/h		1 000	2 000	>450	>1 000	>500
电池工作温度/℃		200	85～105	92±2	91±1	87±1
氢氧气工作压力/MPa		0.35	0.418	0.15±0.02	0.13～0.18（区间）	0.2±0.015
氢气纯度/%				>99.5	≥65 $	99.95
电极工作电流密度/$mA\cdot cm^{-2}$			66.7～450	100	75	125
电解质 KOH 浓度/%		45	30～50	40	40	
排水方式		动态		静态	静态	动态
启动次数				>10	>10	10

6.2 碱性燃料电池相关材料

6.2.1 电催化剂

从元素组成来看，碱性燃料电池的电催化剂主要是贵金属（如铂、钯、金、银等）和过渡金属（如镍、钴、锰等），也可以是贵金属与贵金属或贵金属与过渡金属组成的合金，如铂－钯、铂－金、铂－镍、铂－镍－钴、镍－锰等。从结构上看可分为两类：一类是高比表面的雷尼金属，如雷尼镍、雷尼银；另一类是高分散的担载型催化剂，即将铂类电催化剂高分散地担载到高比表面积、高导电性的担体（如碳）上。

6.2.2 电极结构

电极结构的设计，其核心是在一定的操作条件下，该结构能确保电极具有高度稳定的反应界面，即气、液、固三相界面。在碱性燃料电池的发展过程中，先后开发成功了两种结构的多孔气体扩散电极：双孔结构电极和黏结型憎水电极。

（1）双孔结构电极

这种结构的电极是由培根发明的，在阿波罗登月飞行用的燃料电池中得到了应用。这种电极分为两层：粗孔层与细孔层。粗孔层面向气室，细孔层与电解质接触。培根用不同粒度的雷尼合金制备粗孔层与细孔层。粗孔层孔径为30 μm，细孔层孔径为 16 μm。电极工作时控制适宜的反应气压力，让粗孔层内充满反应气体，细孔层内填充电解液。细孔层的电解液浸润粗孔层并形成弯月向。这个弯月面形状的电解液浸润薄膜，越靠近气室侧越薄，厚度仅为微米级。粗孔层中

的反应气先溶解到电解液薄膜内，再扩散至反应点并发生电化学反应。电子依靠构成粗孔层和细孔层两者的雷尼合金骨架进行传导。离子与水在电解液薄膜与细孔层内的电解液中进行传递。因此，这种电极结构满足了多孔气体扩散电极的要求，并能使其保持反应界面的稳定。尤斯逊（J.Usti）等人发明的双骨架（DSK）电极也属于此类电极。

（2）掺有聚四氟乙烯等憎水剂的黏结型电极

这种电极是将亲水并且具有电子传导能力的电催化剂（如铂/碳）与具有憎水作用和一定黏合能力的防水剂（如聚四氟乙烯乳液）按一定比例混合，采用特殊的工艺（如滚压、喷涂等），制成具有一定厚度的电极。它可简单地被视为在微观尺度上是相互交错的两相体系。由防水剂构成的憎水网络为反应气的进入提供了电极内部的扩散通道。由电催化剂构成的能被电解液完全浸润的亲水网络为其提供水与导电离子 OH^- 的通道。因为电催化剂是电的良导体，它也为电子传导提供了通道。

6.2.3　石棉隔膜

石棉膜由纯石棉纤维按照造纸的方法制备。石棉的主要成分为氧化镁和氧化硅（分子式：$3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$），它是电的绝缘体。长期在浓碱（如氢氧化钾）的水溶液中，其酸性组分会与碱反应生成微溶性的硅酸钾（K_2SiO_3）。为减少其在碱液中的失重，可在石棉纤维制膜前用浓碱进行处理，或在碱中加入百分之几的硅酸钾。

用造纸方法制备的石棉膜具有均匀的孔结构，是电子的绝缘体。饱浸氢氧化钾水溶液的石棉膜具有良好的离子（OH^-）导电能力，并阻气导水。它在化学上稳定，耐酸、碱与有机溶剂的腐蚀。适宜于作为碱性氢氧燃料电池的隔膜。用国产特一级石棉制备的干厚 0.47 mm 的石棉膜，孔隙率 75%～82%，平均孔径 70～90 nm，饱浸 40%（质量分数）的氢氧化钾，不窜气。当两侧压差达 0.25 MPa，40～80℃ 时，氢的渗透率很小，约为 $10^{-3}\sim10^{-2}$ ml/(cm$^2\cdot$h)。对此微量的燃料渗透造成的电流效率损失，可以忽略不计。这种膜已用于我国碱性石棉膜燃料电池的研制与样机的试制。

6.2.4　双极板材料与流场

在碱性介质中，比较廉价的材料是石墨和镍，其化学性质是稳定的。所以，可用无孔石墨板或镍板作碱性燃料电池的双极板材料。尽管石墨板密度不大，但由于石墨板质脆，通常双极板的厚度应大于 3 mm，故影响电池的体积比功率。而镍的密度颇大，采用镍板作双极板材料会造成电池的质量比功率下降。碱性燃料电池研制初期的目标是为航天飞行器提供电源，所以当时广泛采用了密度小的金属，如铝、镁等。为预防腐蚀现象的发生均在其表面进行镀镍处理，甚至镀金。

6.2.5　电池结构

碱性燃料电池的结构基本分为三种。一种是采用石棉膜饱浸氢氧化钾水溶液作电解质隔膜，其两侧分别置有黏结型氢电极和氧电极，组成电极－膜－电极三合一，再根据密封结构的设计，使其与双极板按压滤机原理组装成电池组。

另一种是采用双孔结构的电极与框架，框架内置有氢氧化钾溶液（称碱腔），再依据密封结构与双极板按压滤机原理组成电池组。电解液可以是循环的，也可以密封在框架内。这种电池在运行时，要严格控制反应气与碱腔间的压力差，以防止反应气穿透细孔层进入碱腔。

第三种结构是用石棉膜作细孔层，与黏结型多孔气体扩散电极压合，形成类似双孔电极的结构，再按双孔电极的方式组成碱腔，最后组装成自由介质型碱性燃料电池。

6.3　碱性燃料电池最新进展

目前，AFC 仍然是国外一些公司的研究热点，美国 ECD 公司研究出一种新型的碱性燃料电池，阳极采用储氢合金，它具有成本低、催化活性好、耐腐蚀等优点，是碱性燃料电池发展的趋势[1]。此外，碱性燃料电池能源系统的先行者、美国阿斯特里斯公司日前宣布，它在欧洲的子公司阿斯特里斯 S.R.O 公司已经与捷克科学院开始进行重要合作，以进一步增强碱性电池的先进性，合作研究工作着重在电极材料、催化剂沉淀和稳定性等领域。在国内研究较多的是碱性燃料电池的阴极催化剂，因为贵金属的电催化技术已经很成熟，但价格昂贵，来源有限。人们近来进行了大量研究，希望能找到一种能替代它的电催化剂，如复合氧化物、金属卟啉、活性炭等。银是氧电极常用的电催化剂之一，但催化效果与贵金属相比还有较大差距，部分研究表明 Ni、Bi、Hg 可以作为助催化剂，显著提高 Ag/C 的电催化活性。

7　晶体硅太阳能电池材料

晶体硅太阳电池是目前市场上的主导产品，占有太阳电池 85%以上市场，由于晶体硅太阳电池具有坚实的技术基础及成熟的生产工艺，能满足迅速增长的市场需求，预计今后 5～10 年，这种主力电池的主导地位不会有过多的变化。

晶体硅太阳电池分为单晶和多晶硅太阳电池。单晶硅太阳电池研究最早，最先应用于空间领域，是卫星上的主要电源。20 世纪 70 年代初开始地面应用研究。目前，单晶硅太阳能电池实验室最高转换效率可达 23%，规模生产的单晶硅太阳能电池效率已有 15%。通过对单晶硅电池表面进行进一步处理，其转化效率得到了很大提高。如德国夫朗霍费费莱堡太阳能系统研究所，采用光刻照相技术将电池表面织构化，制成倒金字塔结构，并在表面沉积 13 nm 厚的氧化物钝化层与两层减反射涂层相结合，制得的电池转化效率超过 23%，最大值达 23.3%。Kyocera 公司制备的大面积（225 cm^2）单晶硅太阳能电池转换效率达到 19.44%。

多晶硅与单晶硅电池相比，制造工艺和性能相似，设备大多数可以兼容，且具有耗能低、生长工艺较简单、效率高、材料利用率高、尺寸灵活等优点，成为目前晶体硅电池主导品种，从 1998 年开始，世界多晶硅太阳电池总产量超过单晶硅太阳电池。目前，新增太阳电池生产能力主要是多晶硅太阳电池，如 SHARP 公司，目前有一条单晶硅和四条多晶硅太阳电池生产线，年生产能力已达 200 MW。多晶硅在实验室最高转换效率为 18%，国外已商品化面积为 10×10 cm 的多晶硅太阳电池的效率达到 13%～14%。

我国太阳能光伏电池从 1958 年开始研制，1971 年用于人造卫星，1979 年开始生产单晶硅太阳能电池。20 世纪 80 年代从美国和加拿大引进 7 条生产线，初步建立了自己的光伏工业体系。太阳电池组件的生产能力为 4.5 MW/a，其中晶体硅太阳能电池为 2.5 MW/a。2002 年，国家实施“送电到乡”工程，光伏电池用量 1.65 万千瓦，大大刺激了光伏电池的发展，国内迅速建造了几条较大的光伏电池生产线和封装线，使光伏电池的年生产能力猛增到 20 000 kW。目前，我国的单晶硅和多晶硅电池转换效率已达到 19.79%和 11%。

7.1　单晶硅太阳能电池材料

高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料的基础上的。生长单晶硅常用直拉法和区熔法。

7.1.1　直拉法（Czochralski 法）

如图 14.2-26 所示，将高纯硅料在坩埚中加热熔化，用籽晶与硅液面进行接触，然后开始向上提升冷却固化以长出柱状的晶棒。目前坩埚的加料量一般已达到 60 kg，制备的单晶硅棒的直径可达 100～150 mm。此方法需改进的方向主要是控制晶体中的杂质、氧和碳含量，减少晶体硅中缺陷。

尤其是为了进一步降低成本，使用半导体工业的次品多晶硅及单晶硅的头尾料作为硅原料，其纯度为太阳级硅的水平，因此如何有效改进生长工艺来控制硅材料的纯度及缺陷，是当前研究的主要目标。在保证硅锭质量的前提下增加硅锭的生长速度，则是降低成本的重要方法。此外，由于直拉法生长单晶硅，坩埚是一次性使用，因此进行连续加料或分段加料时，开发用一个坩埚拉出多根硅锭的工艺也很重要。

单晶硅太阳电池的大面积化是未来的发展方向，这就要求单晶硅材料有大的尺寸。目前国产太阳电池用单晶硅片大部分是直径 100 mm 的圆片，而国际上大部分是 100 mm × 100 mm的准方片，硅片是用 < 100 > 晶向，这样便于在硅的表面制作绒面，以减少光的反射，提高转换效率。近期有人拉制三晶晶向的硅锭（常规硅锭是用 < 100 > 晶向），硅锭的硅片表面是三等分的 3 个 < 110 > 晶向，此种硅锭的优点是硅片能切薄而不容易破，生长速度也较快，晶体生长的稳定性好。

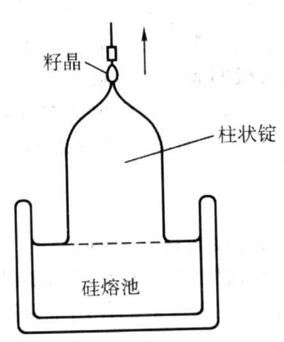


图 14.2-26 直拉法生长单晶硅示意

7.1.2 区熔法

区熔法主要用于硅材料提纯，也用于生长单晶硅。由于区熔法生长的单晶硅过程中，原料不受到坩埚的污染，因此所得单晶硅的纯度要高于直拉法。区熔过程中，硅棒安放在硅籽晶的上方，而后整体放在感应线圈中。在磁场和电场作用下，硅棒与籽晶接触面被加热熔融形成单晶，随着感应线圈向上移动，单晶尺寸逐渐变大，最后整个硅棒形成硅单晶。

区熔法虽然能得到最佳质量的硅单晶，但成本较高。由于区熔硅锭的截面积越来越大，太阳电池应用有的要求高效率，因而采用低成本方式改进区熔法生长太阳电池用单晶硅是目前的该方法的方向。

7.1.3 带状生长法

虽然直拉法和区熔法制备单晶的技术已比较成熟，但工艺相对复杂且成本高，而且所制备的硅单晶为圆柱状，需要按照太阳能电池的尺寸切割成薄片，从而造成许多的原料浪费。为此，已经发展了另外一种单晶生长方法，称为“带状生长法”，其工艺简单，成本较低。

图 14.2-17 所示为一种称为“edge – defined film – fed growth（EFG）”带状单晶制备工艺。在硅熔池上方安置石墨模（中部带有一定尺寸的条形孔），硅液利用毛细管现象穿过石墨模具孔与上部的籽晶结合，随着籽晶的上移和液固界面的冷却，得到片状单晶硅。显然，该方法避免了采用直拉法和区熔法先生长得到柱状单晶棒，而后再进行硅片切割工艺过程，从而大大地减少了原材料浪费，制备成本低于先前两种，但所生产的硅单晶纯度低于直拉法和区熔法。

目前，上述制备单晶方法有所改进，即通过在硅熔池的两端安放两个籽晶，分别将籽晶向两侧拽拉移动，从而在两个籽晶间连续结晶得到带状硅单晶，使得单晶硅的生长速度明显提高。

提高单晶硅片材质的性能，是提高单晶硅电池转换效率的主要手段。高质量太阳能电池用单晶硅片应是无位错单晶，硅片中氧含量要少于或等于 1×10^{18} 原子/cm^3，碳含量少于 1×10^{17} 原子/cm^3，导电型号为 p 型，电阻率一般应控制在 0.5 ~ 3 Ω·cm。

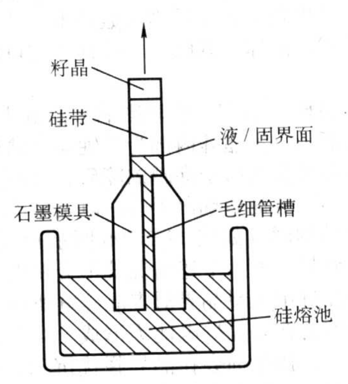


图 14.2-27 带状单晶硅生长示意图

7.2 多晶硅太阳能电池材料

无论是直拉法还是区熔法制备的硅单晶，制作硅单晶电池过程中都必须进行切片，但是，切片过程中大约有 20% 的硅屑浪费，因此单晶硅电池材料不但成本高，而且浪费较大。多晶硅太阳电池的出现，主要是为降低晶体硅太阳电池的成本，且设备比较简单，并能制出大型硅锭以形成工业化生产规模；材质及电能消耗较省，可以用较低纯度的硅作投炉料。目前，多晶硅已经取代直拉单晶硅成为最主要的光伏材料。有多种方法制备多晶硅，但最常用的方法还是铸造法。如图 14.2-28 所示，将熔融的硅液直接倒到模具中，冷却后即可得到多晶硅。铸造多晶硅过程中，冷却速度是决定最后硅锭晶粒尺寸和夹杂的一个重要因素。

铸造多晶硅的一个主要优点就是能直接制出满足方形太阳能电池尺寸要求的方形硅锭，之后经过简单的切割就可作为方形硅片做太阳电池，一般硅片尺寸为 10 cm × 10 cm，晶粒大小为毫米级。

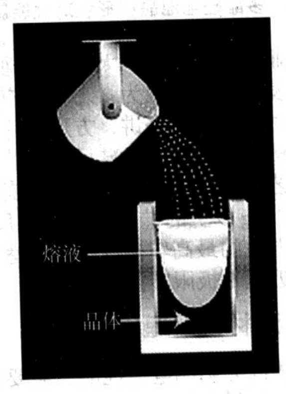


图 14.2-28 铸锭多晶硅示意图

近年来铸锭工艺主要朝大锭方向发展，现已铸出 65 cm × 65 cm（锭重 240 kg）的方形硅锭。在晶体生长中固液界面的形状会影响晶粒结构的均匀性与材料的电性能。一般而言，具有水平形状的固液界面的材料性能较好。我国目前开发的定向凝固法铸锭的质量仅达 15 kg，尺寸为 220 mm × 220 mm × 40 mm，铸锭可重复使用石墨坩埚或方形石英坩埚。

随着晶体生长工艺的最佳化及坩埚材质的改进，硅锭的质量明显提高，如硅锭中缺陷、杂质及氧、碳含量减少，这也使得硅锭的利用率也明显提高。

铸造多晶硅材料时需要解决以下问题。①对盛硅容器的材质有要求。硅熔体冷凝时会牢固地黏附在坩埚内壁，若两者的膨胀系数不同，硅固化时体积增加9%，硅锭会产生裂纹或破碎。此外，熔化硅几乎能与所有材料起化学反应，因此坩埚对硅料的污染必须有效控制。②用调整热场等方法控制晶体结构，以生长出大小适当（数毫米）的具有单向性的晶粒，并尽量减少晶体中的缺陷，这样才有可能制成效率较高的电池。

多晶硅中晶粒尺寸大小明显影响多晶硅太阳电池性能，如图14.2-29a所示。多晶硅内部为等轴晶粒结构，那么相邻晶粒之间的晶界可作为电子穿越的障碍，从而阻碍了大多数载流子，使多晶硅电池表现出很强的电阻性能。然而当多晶硅为柱状晶粒结构时（如图14.2-29b所示），晶粒从电池的一面直接贯穿到另一面，上述情况就不会发生。

此外，多晶硅中大量晶界对多晶硅电池的性能有一定的副作用，这是因为在多晶硅电池为形成P-N结而在表面进行沉积掺杂剂时，掺杂剂会在晶界择优沉积，如图14.2-29c所示。如此一来，少数电流将通过晶界而非P-N结，导致电池转换效率降低。铸造多晶硅材料中分布有各种缺陷，如位错、缺陷和碳、氧等杂质，以及工艺过程中玷污的过渡族金属，都有同晶界项类似的作用，因此研究关于铸造多晶硅中缺陷和杂质规律，以及工艺中采用合适的吸杂，钝化工艺是进一步提高铸造多晶硅电池的关键。

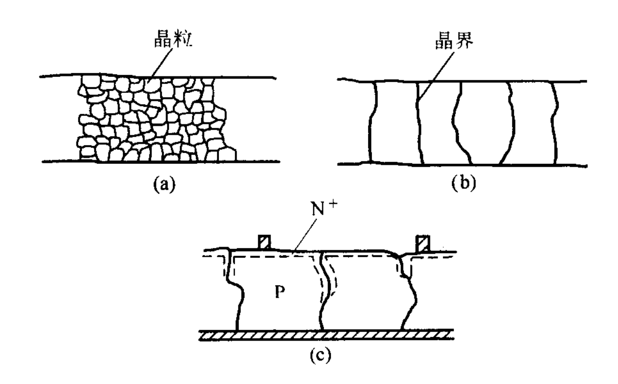


图14.2-29　多晶硅电池晶粒形状对性能影响示意图

目前，从工业化发展来看，太阳能电池硅材料重心已由单晶向多晶方向发展，主要因为：①可供应太阳电池的头尾料愈来愈少；②对太阳电池来讲，方形基片更合算，通过浇铸法和直接凝固法所获得的多晶硅可直接获得方形材料；③多晶硅的生产工艺不断取得进展，全自动浇铸炉每生产周期（50 h）可生产200 kg以上的硅锭，晶粒的尺寸达到厘米级。铸造多晶硅太阳电池的最高转换效率已经达到19.8%（电池面积1 cm^2），接近理论极限转换效率。

7.3　晶体硅电池材料处理技术

为了提高晶体硅太阳能电池性能，需要对硅大阳电池材料进行改性处理，包括采用吸杂、钝化、表面处理等工艺。

7.3.1　吸杂

近年来吸杂工艺再度受到重视，包括三氯氧磷吸杂及铝吸杂工艺。已在微电子器件工艺中使用的吸杂工艺，对纯度达到一定水平的硅片有作用，但所用的条件未必适用于太阳电池，因而要研究适合太阳电池专用的吸杂工艺。对多晶硅太阳电池的研究表明，不同材料的吸杂作用是不同的，如碳含量高的材料就显不出磷吸杂的作用。有学者提出磷吸杂模型，认为吸杂速率受控于两个步骤：1）金属杂质的释放/扩散决定了吸杂温度的下限；2）分凝模型控制了吸杂的最佳温度。另有学者提出，在磷扩散时硅的间隙电流的产生是吸杂机制的基本因素，磷层中费米能级效应会加强杂质的溶解度，这对吸杂效应具有贡献。

常规的铝吸杂在电池的背面蒸镀铝膜后经过烧结形成，也可同时形成电池的背场。近几年来对吸杂的研究表明，它对高效单晶硅太阳电池及多晶硅太阳电池都产生一定作用。一定程度的热退火处理能降低多晶硅片中的缺陷与杂质的影响，特别是低质量的多晶硅材料。还发现当氧与碳含量的差值较小时退火的效果较明显。

7.3.2　钝化

钝化是提高多晶硅质量的有效方法，可采用氢钝化硅体内的悬挂键等缺陷。在晶体生长中受应力等影响造成缺陷越多的硅材料，氢钝化的效果越好。氢钝化可采用离子注入或等离子体处理。氢钝化对应力较大的生长工艺（如硅带）所产生的缺陷具有明显的钝化效果。在多晶硅太阳电池表面采用PECVD法镀上一层氮化硅减反射膜时，由于硅烷分解产生氢离子，对多晶硅可产生氢钝化的效果。

对于高效太阳电池，常用表面氧钝化来提高太阳电池的效率，近年来在光伏级的晶体硅材料上使用此技术也有明显效果，采用热氧化法对硅晶片表面也具有良好的效果。近年来使用PECVD法在更低的温度下进行表面氧化也具有一定效果。

7.3.3　表面处理

多晶硅太阳电池的表面存在多种晶向，不如<100>晶向的单晶硅那样能经由腐蚀得到理想的绒面结构。因而对其表面进行各种处理，以达减反射的作用也是近期许多研究的目标。其中采用多刀砂轮进行表面刻槽，10 cm×10 cm面积硅片的工序时间可降到30 s，具有一定实用潜力。使用多孔硅作为多晶硅太阳电池的减反射膜具有实用意义，其减反射作用已能与双重减反射膜相比，所得多晶硅电池的效率能达到13.4%。经过上述各种工艺技术措施，多晶硅太阳电池的转换效率得到明显提高。小面积多晶硅太阳电池的最高效率达到18.2%，面积为1 cm^2，采用平面的PERL电池结构。大面积多晶硅太阳电池的最高效率为17.1%，面积为225 cm^2，采用真空蒸镀电极。我国10 cm×10 cm多晶硅太阳电池的最高效率为12%。

8　非晶硅太阳能电池材料

非晶硅（a-Si）半导体是一门发展极为迅速的新兴学科，是凝聚态物理学中最为活跃的领域之一，已成为材料学科的一个重要组成部分，随着非晶态半导体在科学和技术上的飞速发展，它已在技术领域得到广泛的应用，将形成一类新的产业。例如，用高效、大面积非晶硅（a-Si:H）太阳能电池作的发电站已并网发电；用a-Si薄膜场效应管作成的大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已成为商品出售；a-Si传感器和摄像管、非晶硅电致发光器件和高记录速度大容量光盘等也正向实际应用和商品化方向发展。大量事实说明，研究非晶硅半导体的意义不仅在技术上能够产生新材料、新器件和新工艺，而且对于认识固体理论中的许多基本问题也会产生深远的影响。

非晶硅太阳能电池是20世纪70年代中期发展起来的一种新型薄膜太阳电池，该电池最大的特点是在降低成本方面有很大的优势，因为采用了低温工艺技术，耗材少，材料与器件同时完成，便于大面积连续生产，因此，普遍受到人们重视，并得到迅速发展，20多年来，电池效率已从1976年的1%～2%提高到稳定效率13%；世界总组件生产能力达到每年50 WM，总销售额10亿美元以上，应用规模从手表、计

算器，发展到兆瓦级独立电站，应用范围涉及多种电子消费产品、通信、照明、户用电源、光伏灌溉及中小型并网发电等。非晶硅太阳电池的发展对整个光伏能源的发展起了巨大的推动作用，并成为光伏能源中一支生力军。随着电池性能的不断提高，制造技术的逐渐成熟和成本的大幅度下降，非晶硅太阳能电池作为新型清洁能源将具有更加广泛的应用前景。本章介绍非晶硅新型材料及其在非晶硅太阳电池的应用。

8.1　非晶硅

非晶硅（a－Si）是近代发展起来的一种新型非晶态半导体材料，它的最基本的特征是组成原子没有长程有序性，只是在几个晶格常数范围内具有短程有序。原子之间的键合十分类似晶体硅，形成一种共价无规则结构。在非晶硅半导体中可以实现连续的物性控制。当连续改变非晶硅中掺杂元素和掺杂量时，可连续改变电导率、禁带宽度等，这为获得所需要的新材料提供了广阔的天地。如目前已应用于太阳电池的掺硼（B）的 p 型 a－Si 材料和掺磷（P）的 n 型 a－Si 材料，它们的电导率可以由本征 n－Si 的约 10^{-9} S/m 提高到 $10^{-2}\sim1$ S/m。本征 a－Si 材料的带隙 E_g 约 1.7 eV，通过掺杂 C 可获得 $E_g>2.0$ eV 的宽带隙 a－SiC 材料，通过掺入不同量的 Ge 可获得 1.7～1.4 eV 的窄带隙 a－SiC 材料等。通常把这些不同带隙的掺杂非晶硅材料称为非晶硅基合金。

非晶硅基合金半导体材料的电学、光学性质及其他参数灵敏地依赖于制备条件，因此性能重复性较差，结构也十分复杂。为了描述非晶硅基材料的结构，人们提出了一些理论模型，如连续无规则网络模型、微晶模型等。但是大量的实验证实，实际的非晶硅基半导体材料结构既不像理想的无规则网络模型，也不像理想的微晶模型，而是含有一定量的结构缺陷，如悬挂键、断键、空洞等。这些悬挂键、断键等缺陷有很强的补偿作用，并造成费米能级的钉扎，使 a－Si 材料没有杂质敏感效应。1975 年，Spear 等人利用硅烷（SiH_4）的直流辉光放电技术制备出 a－Si:H 材料，即用 H 补偿了悬挂键等缺陷态，才实现了对非晶硅基材料的掺杂，开始了非晶硅材料应用的新时代。

8.2　非晶硅太阳能电池工作原理及电池结构

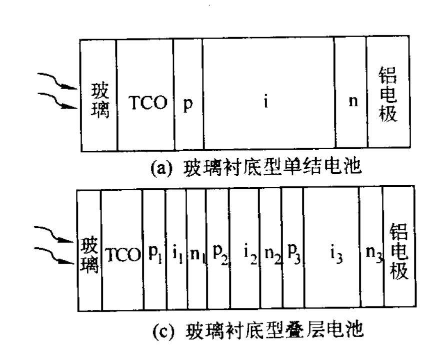
非晶硅太阳能电池的工作原理与单晶硅太阳电池类似，都是利用半导体的光伏效应，不同之处在于在非晶硅太阳电池中光生载流子只有漂移运动而无扩散运动。非晶硅太阳电池一般设计成 pin 型，p 层为入射光面，i 层为本征吸收层，处在 p 和 n 产生的内建电场中。

a－Si 电池的工作原理如下：入射光通过 p^+ 层后进入 i 层产生 e－h 对，光生载流子一旦产生便被 pn 结内建电场分开，空穴漂移到 p 边，电子漂移到 n 边，形成光生电流 I_L 和光生电动势 V_L。V_L 与内建电势 V_B 反向。当 $|V_L|=|V_B|$ 达到平衡时，$I_L=0$，V_L 达到最大值，称之为开路电压 V_{OC}。当外电路接通时，则形成最大光电流，称之为短路电流 I_{SC}，此时 $V_L=0$。当外电路中加入负载时，则维持某一光电压 V_L 和光电流 I_L。非晶硅太阳电池的转换效率定义为：

$$\eta=\frac{J_mV_m}{P_i}=\frac{FF\times J_{SC}\times V_{OC}}{P_i}$$

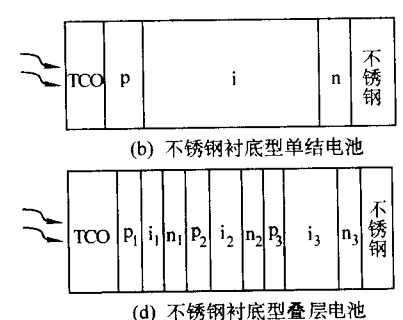
式中，J_m 和 V_m 分别是电池在最大输出功率下工作的电流密度和电压；P_i 是光入射到电池上的总功率密度；J_{SC} 是短路电流密度；FF 称为电池的填充因子。

图 14.2-30 为一些典型的 a－Si 太阳电池的结构示意图。



(a) 玻璃衬底型单结电池

(c) 玻璃衬底型叠层电池



(b) 不锈钢衬底型单结电池

(d) 不锈钢衬底型叠层电池

图 14.2-30　a－Si 太阳电池的结构示意图

如图 14.2-30 所示，太阳光通过 p 层进入 i 层才能对光生电流有贡献，因此，p 层应尽量少吸收光，称其为窗口层。因而对电池各层厚度的设计原则是：保证入射光尽量多地进入 i 层，最大限度地被吸收，并最有效地转换成电能。

8.3　非晶硅太阳能电池的制备

非晶硅材料一般采用气相沉积法形成。根据离解和沉积的方法不同，气相沉积法分为辉光放电分解法（GD）、磁控溅射法（PVD）、真空蒸发法、光化学气相沉积法（Photo－CVD）和热丝法（HW）等。气体的辉光放电分解技术在非晶硅基半导体材料和器件制备技术中占有重要地位。下面以辉光放电法为例简单介绍制备非晶硅薄膜材料的原理。

辉光放电法制备非晶硅基薄膜的系统如图 14.2-31 所示。根据辉光放电功率源频率的不同，辉光放电分为射频（rf－13.56 MHz）辉光放电、直流辉光放电、超高频（VHF－70～150 MHz）辉光放电等。把硅烷（SiH_4）等原料气体导入真空反应室内，用等离子体辉光放电加以分解，产生包含带电离子、中性粒子、活性基团和电子等的等离子体，它们在带有 TCO 膜的玻璃衬底表面发生化学反应形成 a－Si:H 膜。在原料气体中混入硼烷，即能生成 p 型非晶硅（p a－Si:H）；或者混入磷烷（PH_3），即能生长 n 型非晶硅（na－Si:H）。因此变换原

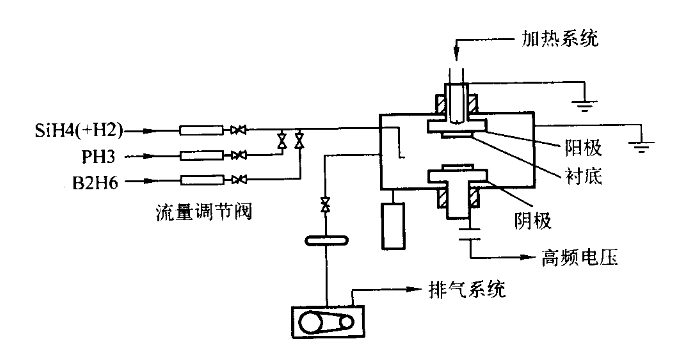


图 14.2-31　制备 a－Si:H 薄膜的辉光放电装置示意图

料气体就能依次形成 pin 结。

制备叠层太阳电池，在生长本征 a－Si∶H 材料时，在 SiH_4 中分别混入甲烷（CH_4）或者锗烷（GeH_4），就可制备出宽带隙的本征 a－SiC∶H 和窄带隙的本征 a－SiGe∶H。调节 CH_4 和 GeH_4 对 SiH_4 的流量比可连续改变 E_g。目前常规的叠层电池结构为 a－Si/a－SiGe、a－Si/a－Si/a－SiGe、a－Si/a－SiGe/a－SiGe、a－Si/a－Si/a－SiGe 等。

8.4 非晶硅太阳能电池转换效率和稳定性的提高的研究

非晶硅作为太阳能材料尽管是一种很好的电池材料，但由于其光学带隙为 1.7 eV，使得材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感，这样一来就限制了非晶硅太阳能电池的转换效率。此外，其光电效率会随着光照时间的延续而衰减，即所谓的光致衰退 S－W 效应，使得电池性能不稳定。解决这些问题的途径就是制备叠层太阳能电池，叠层太阳能电池是由在制备的 p、i、n 层单结太阳能电池上再沉积一个或多个 p－i－n 子电池制得的。叠层太阳能电池提高转换效率、解决单结电池不稳定性的关键问题在于：①它把不同禁带宽度的材料组合在一起，提高了光谱的响应范围；②顶电池的 i 层较薄，光照产生的电场强度变化不大，保证 i 层中的光生载流子抽出；③底电池产生的载流子约为单电池的一半，光致衰退效应减小；④叠层太阳能电池各子电池是串联在一起的。同时采用 p 型 a－SiC∶H 材料代替 p 型 a－Si∶H 材料、采用陷光结构以增加太阳电池的短路电流、提高 p 型层和 n 型层的质量等方法都可以提高非晶硅太阳电池的转换效率和稳定性。

表 14.2-14 列出了非晶硅太阳电池的世界最高效率与我国最高效率的对比，表 14.2-15 列出了美国联合太阳公司不同结构太阳电池的最高稳定效率。

表 14.2-14 非晶硅太阳电池的世界最高效率与我国最高效率的对比

太阳电池类型		世界水平		中国水平	
		最高效率/%	研究机构或生产厂	最高效率/%	研究机构或生产厂
非晶硅	研究	21.0(a－Si/poly－Si/a－Si)	日本 sunyo	11.4(双结)	南开大学
	生产	13.0(a－Si/poly－Si/a－Si)	日本 sunyo	5.6	哈尔滨－克罗拉

8.5 非晶硅太阳能电池的发展趋势

非晶硅太阳电池的研究已经取得了明显的进展，但是仍然存在转换效率偏低的缺点，使得非晶硅太阳电池的实际应用受到限制，因此进一步提高非晶硅太阳电池的转换效率和稳定性以及实现较高的性价比尤为重要。为此科研人员从多方面进行了深入的研究，比如探索新的技术以提高材料质量、优化器件结构以提高电池效率、扩大生产规模以降低生产成本等，目前国内外非晶硅太阳电池的研究主要集中在以下几个方面。

8.5.1 提高非晶硅材料的稳定性

提高非晶硅太阳电池的转换效率和稳定性是非晶硅太阳电池研究领域的主要研究方向，为此科研工作者从各种途径探索新工艺和开发新的成膜技术以获得高性能、高稳定性的光伏材料。

（1）氘（D_2）稀释技术

由于氢对非晶硅材料的稳定性有着重要的影响，从而启发科研工作者用氢的同位素氘代替 H_2 研究非晶硅电池的稳定性问题。Sugiyama 等分别用 SiD_4+D_2、SiH_4+D_2、SiH_4+H_2 制备了非晶硅太阳电池，其性能如表 14.2-16 所示。

表 14.2-15 美国联合太阳公司不同结构太阳电池的最高稳定效率

电池结构		J_{sc} /mA·cm^{-2}	V_{oc} /V	*FF*	η /%	衰退率 /%
a－Si	初始	15.25	0.94	0.72	10.3	14.6
	稳定	15.12	0.91	0.64	8.8	
a－Si/a－Si	初始	7.9	1.89	0.76	11.4	11.4
	稳定	7.9	1.93	0.70	10.1	
a－Si/a－SiGe	初始	10.67	1.65	0.72	12.6	11.1
	稳定	10.61	1.61	0.66	11.2	
a－Si/a－SiGe/a－SiGe	初始	7.16	2.45	0.74	13.0	14.6
	稳定	6.87	2.38	0.68	11.1	
a－Si/a－SiGe/a－SiGe	初始	7.64	2.34	0.74	13.2	10.4
	稳定	7.49	2.28	0.69	11.83	

表 14.2-16 不同气体混合制备的电池的性能

样品	气体混合物	光老化时间	J_{sc} /mA·cm^{-2}	V_{cc} /V	*FF*	η /%
5742	p、i、n∶SiD_4+D_2	0	13.72	0.977	0.678	9.09
		1010	13.30	0.977	0.632	8.21
		衰退率	3.1%	0%	6.8%	9.7%
5622	p、n∶SiH_4+H_2 i∶SiD_4+D_2	0	13.17	1.018	0.704	9.44
		1010	12.91	1.005	0.655	8.50
		衰退率	2.0%	1.3%	7.0%	10.0%
5752	p、i、n∶SiH_4+H_2	0	15.13	0.968	0.676	9.90
		1010	14.46	0.930	0.607	8.16
		衰退率	4.4%	3.9%	10.2%	17.6%
5744	i∶SiH_4+D_2	0	15.15	0.975	0.697	10.3
		1010	14.43	0.938	0.61	8.3
		衰退率	4.8%	3.8%	12.5%	19.8%
5818	i∶SiD_4+H_2	0	14.35	1.004	0.665	9.6
		1010	13.23	0.98	0.602	7.8
		衰退率	7.7%	2.4%	9.5%	18.5%

从表 14.2-16 可以看出，用 SiD_4+H_2 混合气体制备 p、i、n 三层或只制备 i 层的电池比用 SiD_4+H_2、SiH_4+D_2、SiH_4+H_2 的电池稳定性好，尤其是氘化电池的 *FF* 大于氢化

电池，因此 a - Si:D 有良好的稳定性。由此可以推测用氘完全取代反应气体中的 H 可能对提高稳定性有利。

(2) 反应气体中掺入惰性气体

据报道目前有科研工作者将掺入惰性气体的混合气源以等离子气相沉积技术制备薄膜以取得较高性能的非晶硅太阳能电池，如 Chu 等人采用 SiH_2Cl_2/SiH_4 约 10%、He/H_2 约 20%的混合气体源以（RPCVD）技术制膜，即将 He 和非沉积惰性气体通过一等离子体产生区，被激发的惰性气体使管外的 SiH_2Cl_2/SiH_4 离化并喷向玻璃衬底，衬底温度 T_s 约 220℃，从而获得了缺陷态密度约 $3\times10^{15}/cm^3$、Urbach 能 E_{ch} 约 55 meV、膜的氢含量约 6%的 a - SiH（Cl）材料。同样还有学者用类似的技术将气源改为（SiF_4/SiH_4、He、H_2）进行 a - Si:H 沉积，还有科研工作者采用惰性气体分层处理技术先生长一薄层 a - Si 膜，再用惰性气体进行辉光处理得到光电特性较好的 a - Si:H 材料。这些研究都取得了比较好的进展。

(3) 促进 H_2 分解技术

国外 Dalal 等人提出，利用 H_2 稀释的 ECR - CVD 技术可以制备具有良好稳定性的高质量 a - Si:H 材料。这主要是 ECR 源促进了 H_2 的分解，从而产生大量的氢原子团。作者用这种技术在不锈钢衬底上制备 pin 电池，对本征层厚度 300 nm 的单结电池，在 Xe 灯、2 个太阳光强下照射 900 h，其填充因子下降小于 5%。最近还有人在 rf - PECVD 技术基础上，通过控制工艺条件获得了高质量的 a - Si:H 膜。如 Longeaud 等人用高 rf 功率、高压力（132 Pa），结合 He 或 H_2 稀释技术，制备出低缺陷态密度的 a - SiHH 材料。

8.5.2 新型硅基薄膜叠层电池的研究

太阳光经过大气层后的光谱能量分布为：0 ~ 1.6 μm，尽管目前研制的三叠层电池结合陷光结构使光谱响应范围扩展到 0.35 ~ 0.9 μm，但其他波段尤其是占太阳光谱总能量 25%的 0.9 ~ 1.6 μm 波段的太阳能都白白浪费了。为此尚需探索新的叠层电池结构，以更充分地利用太阳能，进一步提高转换效率。目前国际上正在研究的新型硅基薄膜叠层电池有如下几种。

(1) a - Si/μc - Si 和 a - Si/poly - Si 薄膜叠层电池

非晶硅电池效率的光致不稳定性是由非晶硅材料微结构的亚稳态属性决定的，因此 S - W 效应不宜完全消失。为了获得高效率、高稳定性的太阳电池，近年来又出现了微晶硅（μc - Si）、多晶硅（poly - Si）薄膜电池。实验证明，用 μc - Si 和 poly - Si 薄膜代替 a - Si 作电池的有源层制备的电池，在长期光照下没有任何衰退现象。目前据报道，小面积的 a - Si/μc - Si 叠层电池的效率已达到 13.1%。计算表明 a - Si/poly - Si 四端电池的效率可达 28%，实际研发的 a - Si/poly - Si 四端电池的效率可达 21%。因此 a - Si/μc - Si 和 a - Si/poly - Si 薄膜叠层电池发展前景良好。

(2) 薄本征层异质结电池

薄本征层异质结电池又称为 HIT 电池，这种电池是用薄的 n 型单晶硅片（厚度约为 400 μm）作为衬底，先沉积一层薄本征非晶硅层（约 5 nm），再在其上沉积一层 3 nm 的 p 型非晶硅，即构成 HIT 电池。目前报道的该类型电池的稳定转换效率为 20%。

(3) 新型宽谱域 a - Si 电池

这是为了更充分地利用太阳能而提出的一种带红外上转换膜的电池结构。红外上转换膜是带隙为 4 ~ 5 eV 的碱土金属硫化物经适当掺杂形成的一种新型电子俘获材料。在室温下能将 0.8 ~ 1.6 μm 的红外光直接转换为约 0.672 μm 的可见光，量子转换效率高达 66%。由于该项研究刚开始不久，尚无具体报道。

(4) 降低非晶硅电池制造成本的新技术

光伏发电应用中的关键问题是降低成本。降低制造成本涉及许多方面的问题，如在保证非晶硅基合金薄膜光电特性的条件下提高膜的生产速度、简化电池工艺流程以及改进电池封装材料与封装技术等。目前针对降低制造成本的研究主要集中在提高硅基薄膜沉积速率的新技术、减少高能量离子轰击技术以及电池刻线的新技术等方面。

8.6 国内外非晶硅太阳能电池的现状

非晶硅太阳电池成本低、便于大面积连续生产，它一诞生便显示了强大的生命力。1976 年世界第一个非晶硅太阳电池研制出来后，在 1980 年就实现了商品化，日本三洋电气公司 1980 年利用 a - Si 太阳电池率先制成计算器电源，随后便实现了工业化生产。随着 a - Si 太阳电池效率的不断提高，其应用领域不断扩大，产量迅速增加。到 1980 年代中期，a - Si 太阳电池的年销售量已超过世界光伏总销量的 1/3。在 1980 年末到 1990 年代中期，a - Si 太阳电池产量处于维持状态，经过几十年的研究，在解决 a - Si 太阳电池稳定性方面取得了长足的进展，又迎来了 a - Si 太阳电池生产的大发展。1997 年，美国联合太阳公司（USSC）和日本的 Canon 公司分别建成了 5 MW 和 10 MW 的 a - Si/a - SiGe/a - SiGe 三结柔性衬底的叠层电池生产线，至 2001 年世界非晶硅太阳电池的产量已经达到了 33.68 MW。目前美国的 Solarex 公司又建成了 10 MW 的 a - Si/a - SiGe 电池生产线。在我国国家原计委和科技部“863”计划的支持下，天津津能公司建立了 5 MW 的非晶硅太阳电池生产线，项目总投资近 2 亿元人民币。目前国内从事非晶硅太阳电池生产的单位还有哈尔滨克罗拉、保定英利、深圳日月环、深圳创益等公司，其生产总规模已经超过了 5 MW。

随着非晶硅太阳电池稳定效率的不断提高以及生产规模的不断扩大，成本大幅度下降，将促进非晶硅太阳电池更大范围和更大规模的应用，目前非晶硅太阳电池已由分散的消费品电源向独立户用电源和独立大型电源及并网发电的趋势发展。出于对传统能源资源的考虑，目前各国政府相继对能源结构进行调整，各国特别是发达国家都相继制定了规模宏大的太阳能电池的发展计划，非晶硅太阳电池必将有着良好的发展前景。

9 Ⅲ - Ⅴ族化合物太阳电池材料

太阳电池作为十分有效的空间能源已有近 40 年的应用历史，但是空间太阳电池主要集中在硅太阳电池上。直到 20 世纪 80 年代，随着 GaAs 太阳电池开始应用于空间领域，Ⅲ - Ⅴ族化合物太阳电池才得到发展和应用，并已成为最具应用潜能的下一代高效空间能源。

Ⅲ - Ⅴ族化合物太阳电池作为高效空间能源，与地面应用太阳电池有所不同，所处的空间环境对太阳电池在结构和特性上的要求有其自身的特点，主要包括四个方面。

1) 由于空间发射运载的需要，对太阳电池的重量、体积有着严格的限制要求，同时又需要太阳电池仍能提供所需的功率输出，这就要求太阳电池有较高的能量转换效率，以降低系统重量，改善搭载能力，减少运行阻力和降低成本。另外，由于在空间工作，长期经受太阳辐照（近地轨道上所受辐照平均强度约为 1 353 mW/cm^2，是一常数，其光谱分布接近 5 800 K 黑体辐射谱，通常称为 AM0 辐照），因此要求在此条件下太阳电池仍能保持较高的转换效率。

2) 空间太阳电池要受到主要来自太阳的高能带电粒子的辐照，会引起电池性能的衰减。所以，空间太阳电池还应具备良好的抗辐照性能。

3）空间环境下，温度变化极大，通常在 $-100\sim+100$℃之间，故而要求太阳电池的允许工作温度范围要宽，在某些特定场合要求工作温度更宽。

4）空间太阳电池还应具备高的机械、热、电等方面可靠性要求。

9.1　Ⅲ－Ⅴ族化合物太阳电池及材料

化合物太阳电池使用化合物半导体作材料，化合物半导体是由两种（二元）或两种以上（三元、四元）元素所组成。其化学键为共价键中含有离子键，从而决定了它们的物理、化学性质的不同。

化合物半导体有 600 种以上，但真正获得实际应用的不过十几种，如：砷化镓（GaAs）、磷化镓（GaP）、磷化铟（InP）、锑化镓（GaSb）、锑化铟（InSb）、氮化镓（GnN）、碳化硅（SiC）、硫化锌（ZnS）、硒化锌（ZnSe）、碲化镉（CdTe）、硫化镉（CdS）、硫化铅（PbS）等等。而Ⅲ－Ⅴ族化合物太阳电池则主要以 GaAs、InP 两大基系为材料基础。

9.1.1　GaAs 基系太阳电池及材料

GaAs 是典型的Ⅲ－Ⅴ族化合物半导体材料，已成为当今光电子领域的基础材料。它属于立方晶系，晶格常数 $a=0.565\ 3$ nm，具有闪锌矿结构，Ga 原子和 As 原子交替占位。

GaAs 属直接带隙材料。带隙宽度 1.424 eV，位于太阳电池材料所需的最佳能隙范围内，与太阳光谱匹配，其理论转换效率比 Si 高。它还具有较高的光发射效率和光吸收系数。它的光吸收系数在能量超过其带隙宽度后升至 $10^4\ cm^{-1}$ 以上。也就是说，当光子能量大于其带隙宽度的阳光照射 GaAs，只需要 3 μm 厚就可吸收 95%以上的阳光。

GaAs 易于获得光谱或晶格匹配、或光谱晶格都匹配的异质衬底电池及叠层电池材料，使得电池设计灵活，可大幅提高电池转换效率。

少数载流子（少子）寿命 τ 与辐照剂量 ϕ_e 的关系如下：

$$1/\tau_p=1/\tau_0-K_1D\phi_e$$

其中，τ_p、τ_0 分别为辐照前后的少子寿命；K_1 为少子扩散损伤系数；D 为扩散系数（对 ϕ_e 不敏感，可视为常数）。该式反映了辐照在材料中引起损伤缺陷的难易程度。GaAs 的 K_1 值为 5×10^{-7}，而 n 型 Si 的 K_1 值为 1×10^{-8}，p 型 Si 的 K_1 值为 2×10^{-10}。根据上式可以得出，GaAs 的少子寿命远小于 Si（GaAs 的少子寿命通常约 10^{-8} s，Si 的少子寿命约为 10^{-3} s），所以 GaAs 中辐照缺陷对其影响相对较小，因此具有比 Si 更好的抗辐照性能。GaAs 电池经 1 MeV 高能电子辐照，剂量达 $1\times10^{15}\ cm^{-2}$ 后，电池转换效率仍能保持原值的 75%以上。

GaAs 基系太阳电池依照材料可分为同质衬底电池和异质衬底电池；按电池结构可分为单结电池和多结叠层电池；根据制备工艺，GaAs 基系太阳电池的研制工艺主要有：液相外延（LPE）、金属有机气相外延（MOVPE）、分子束外延（MBE）等技术。

1）LPE GaAs 太阳电池　这是将 Ga 饱和母液缓慢降温，在 GaAs 衬底上析出饱和基质，实现材料的外延生长，技术简单、毒性小，而且材料质量较好。这种方法的主要问题是 GaAs 表面复合速率高，严重影响电池的性能。如在 GaAs 表面生长成 $Al_xGa_{1-x}As$ 窗口层，则可抑制 GaAs 表面复合。该技术难以实现多层复杂结构的生长，难以精确控制层的厚度。

图 14.2-32 为 LPE GaAs 太阳电池结构示意图。

2）MOVPE GaAs/Ge 太阳电池　MOVPE 技术复杂、设备昂贵，但可实现异质外延生长，可获得更高的电池转换效率。通过气源变换可生长多层较薄的均匀异质外延层，电池设计灵活，甚至可实现多结叠层结构。技术关键是避免在 GaAs/Ge 界面形成寄生的 p/n 结，而是将此界面变成有源界面。如在 Ge 衬底与 GaAs 外延层之间插入 $Al_{0.16}Ga_{0.84}As$ 过渡层（厚度 50 nm），可改善异质界面的晶格匹配，从而提高 GaAs/Ge 电池的开路电压和转换效率。

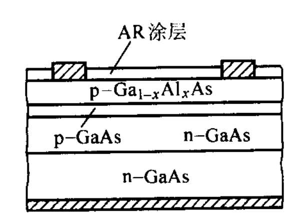
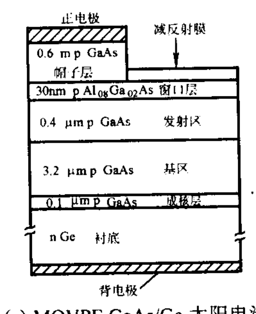
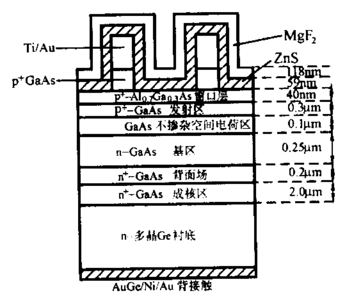


图 14.2-32　LPE GaAs 太阳电池结构示意图

图 14.2-33 示意了 MOVPE GaAs/Ge 太阳电池和 GaAs/多晶 Ge 太阳电池的结构。



(a) MOVPE GaAs/Ge 太阳电池



(b) GaAs/多晶Ge 太阳电池

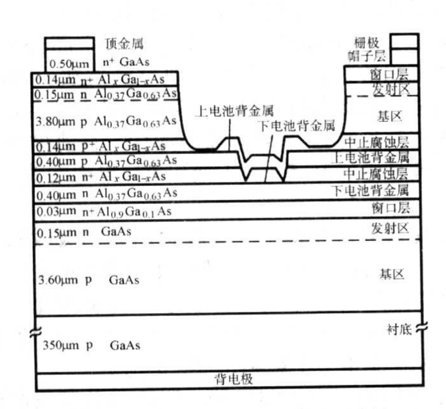
图 14.2-33　GaAs/Ge 太阳电池结构示意图

3）超薄 GaAs 太阳电池　在生长好 GaAs 电池后，把衬底完全腐蚀掉，只剩约5 μm的有源层，可制成超薄 GaAs 电池。这种电池的比功率很高，可达 670 W/kg。

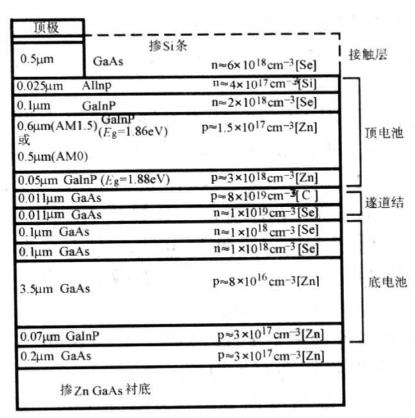
4）叠层 GaAs 基系太阳电池　叠层太阳电池采用不同带隙的材料按带隙材料从上向下叠加起来，选择性地吸收和转换太阳光谱，可大幅提高电池转换效率。一般分为两类，一类是单片多结叠层电池，只有两个输出端，各子电池在光学和电学上都是串联连接，$Al_{0.37}Ga_{0.63}As$/GaAs、$Ga_{0.52}In_{0.48}P$/GaAs叠层电池属于此类；另一类有两个以上的输出端，各子电池在光学上是串联的，在电学上是独立的，GaAs/GaSb 属于此类。

图 14.2-34 是叠层 GaAs 基系太阳电池的示意图。

5）异质衬底电池　MOVPE GaAs/Ge 太阳电池、$Al_{0.37}Ga_{0.63}As$/GaAs、$Ga_{0.52}In_{0.48}P$/GaAs 叠层电池就属于此类。



(a) $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$/GaAs 双结叠层电池



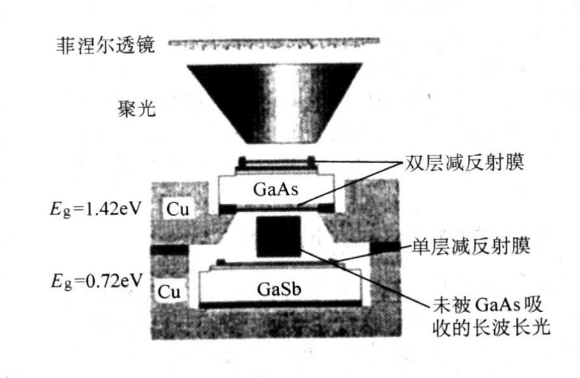
(b) $Ga_{0.52}In_{0.48}P$/GaAs 双结叠层电池

Au
MgF2/ZANS　Au-Ge/Ni/Au
n GaAd 3.0μm

层	厚度	浓度	掺杂	
n+ AlInP:	0.03μm	<2×10^18cm^-3	(掺Si)	InGaP 顶电池
n+ InGaP:	0.05μm	2.0×10^18cm^-3	(掺Si)	
p InGaP:	0.55μm	1.5×10^17cm^-3	(掺Zn)	
p+ InGaP:	0.03μm	2.0×10^18cm^-3	(掺Zn)	
p+ AlInP	0.03μm	<1.0×10^18cm^-3	(掺Zn)	InGaP 隧道结
p+ InGaP:	0.015μm	8.0×10^18cm^-3	(掺Zn)	
n+ InGaP	0.015μm	1.0×10^19cm^-3	(掺Si)	
n+ AlInP:	0.05μm	1.0×10^19cm^-3	(掺Si)	GaAs 底电池
n+ GaAs:	0.1μm	2.0×10^18cm^-3	(掺Si)	
p+ GaAs:	3.0μm	1.0×10^17cm^-3	(掺Zn)	
p+ InGaP:	0.1μm	2.0×10^18cm^-3	(掺Zn)	
p+ GaAs:	0.3μm	7 .0×10^18cm^-3	(掺Zn)	
p+ GaAs 衬底		<1×10^19cm^-3	(掺Zn)	

Au

(c) InGaP/GaAs 双结叠层电池



(d) GaAs/GaSb 聚光太阳电池

图 14.2-34　叠层 GaAs 基系太阳电池结构示意图

9.1.2　InP 基系太阳电池及材料

InP 属于立方晶系，晶格常数 $a=0.5869$ nm。室温下电子迁移率为 4 600 cm^{-2}/(V·s)、空穴迁移率为 150 cm^{-2}/(V·s)。

InP 也是直接带隙材料，带隙为 1.35 eV。带隙宽度位于太阳光谱匹配的最佳能隙范围内，其理论转换效率介于 GaAs 与 Si 之间。InP 对太阳光谱最强可见光和近红外光波有很高的光吸收系数，故电池有源层厚度也只需要约 3 μm。

InP 的抗辐照能力强，远优于 Si 和 GaAs，因此在高辐照剂量的空间发射（如需越过 Van Allen 强辐射带）中，只有 InP 电池能胜任此环境下的工作。

InP 基系太阳电池主要有 InP/Si 异质外延单结太阳电池和 InP/InGaAs 叠层电池。这种电池的显著特点是抗辐照能力强，远优于硅电池和 GaAs 电池。InP/Si 电池的初始效率较低，但在 5000 km 高度的强辐射条件下其终期功率密度约为 GaAs/Ge 或 Si 电池的 2 倍以上。InP/InGaAs 单片三端叠层电池的转换效率在 20 世纪 90 年代已达到 31.8%。

图 14.2-35 是 InP/InGaAs 叠层电池的结构示意图。

9.2　Ⅲ－Ⅴ族化合物太阳电池现状及应用

空间用太阳电池的基本要求是高效率、重量轻、抗辐照和高稳定。当前提高电池重量比功率是其发展趋势，关键在于提高太阳电池的转换效率和减轻重量。

20 世纪 80 年代初期，美国、英国等开始研究 GaAs 基系太阳电池，80 年代中期已用于空间系统。其能量转换效率已由 16% 提高到了现在的 24%，生产规模已扩大到年产 100 kW以上。20 世纪 80 年代中期已用于空间系统，目前在小卫星空间电源系统中，GaAs 太阳电池组件所占比例正逐年增大，欧洲国家发射的小卫星中 GaAs 太阳电池组件所占比例，20 世纪 80 年代为 43%，90 年代增至 74%。和平号轨道空间站装备了 10 kW GaAlAs/GaAs 异质电池，比功率达 180 W/cm^2，运行 8 年后输出功率衰减不超过 15%。美国 ASECG 公司 20 世纪 80 年代就已生产出 25 万片 MOVPE 同质外延 GaAs 太阳电池，衬底厚度为约 300 μm，平均转换效率为 17%。Spectrolab 公司生产 3 000 多片 GaAs/Ge 大面积电池，平均效率超过 18%，用于 USAT－F 和 SAMPEX 等卫星。1997 年，德国卫星 Equator－s 装备了 8 块 5 μm 超薄 GaAs 太阳电池阵列和 8 块 GaAs/Ge 电池阵列，终期总功率超过 60 W。1997 年 HSC 公司发射了首颗用 GaInP/GaAs/Ge 叠层电池作电源的 HS601Hp 系列卫星，电池初期效率为 21.6%。1999 年 GaInP/GaAs/Ge 叠层电池空间效率达到了 26.7%，2000 年达到了 29%。近年 GaInP/GaAs/Ge 叠层电池已投入生产，并在卫星上推广应用了。美、日等国计划 2005～2010 年研制出新

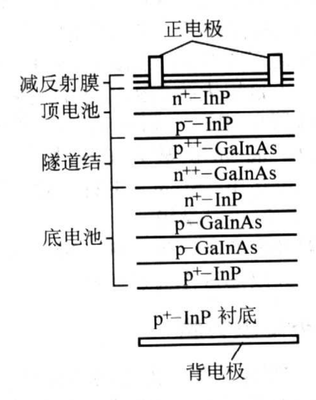


图 14.2-35　InP/InGaAs 单块串联双端叠层电池结构示意图

型实用化三结或四结叠层太阳电池，效率预期达到30%，三结电池结构可以是InGaP/GaAs/InGaNAs，而四结结构可能是InGaP/GaAs/InGaNAs/Ge。

1990年，Spire公司采用MOVPE技术在InP衬底上制备了n^+/p结InP太阳电池，转换效率达到19.1%，p^+/n结InP太阳电池效率也可达到17.6%。InP材料昂贵，易碎，所以近年发展了Si、Ge或GaAs衬底上制备InP异质外延电池。InP/Si电池初始效率远低于InP同质外延电池，但其终期效率与InP同质外延电池相近。STRV-1卫星搭载大面积InP/GaInAs叠层电池进行了空间飞行试验，电池效率为19.4%~21.1%，表面此类电池制备技术已趋近成熟，通过改进其效率可达到26%，电池抗辐照特性有所削弱。

1990年，Barnham等人提出可在pin型太阳电池的i层植入多量子阱（MQW）或超晶格等低维结构以提高电池转换效率。目前此种量子阱太阳电池还只是处于研究探索阶段。有研究人员制得了MOVPE InP/InGaAs p-i（MQW）-n型太阳电池、CBE InP/InAsP应变超晶格p-i（MQW）-n型太阳电池、MBE GaAs/InGaAs应变超晶格p-i（MQW）-n型太阳电池，电池能量转换效率均比同类电池有所提高。量子阱太阳电池可在薄的有源层中获得较高的光电流密度，还可扩充晶格匹配的容限选择。但暗电流密度较大，影响电池开路电压。

10 Ⅱ-Ⅵ族薄膜太阳电池材料

目前在太阳电池中以硅为主要原材料的硅太阳电池在全球光伏市场中依然占据主要地位。而且近年来，全球太阳电池的开发与应用的发展速度很快，每年递增超过30%。然而，合格的硅原料供应速度无法满足大规模太阳电池的需求，并且硅太阳电池的成本已很难再降低。因此，太阳电池朝着低成本、高转换效率和易大规模生产的趋势发展，其中Ⅱ-Ⅵ族薄膜太阳电池是一个较佳的选择。

从20世纪70年代开始，Ⅱ-Ⅵ族薄膜太阳电池获得迅猛发展，其是由具有不同功能和作用的一系列薄膜组成，并经过连线等工艺，制作成为太阳能电池板，其最大的优点是工艺过程大大简化，制作成本大大降低。目前常用的材料有CdTe、$CuInSe_2$（CIS）、CdS等几类。

10.1 CdS类薄膜材料

CdS是Ⅱ-Ⅵ族化合物，为直接带隙材料，带隙为2.42 eV。晶体为纤锌矿结构，$a=0.46$ nm，$c=6.17$ nm。

CdS薄膜广泛应用于太阳电池窗口层，而且可作为n型层材料，与p-CdTe及p-CIS形成p-n结，从而构成太阳电池。因此它对太阳电池的特性特别是对电池转换效率有很大影响。

由于CdS层高度掺杂，耗尽区只是CdS厚度的一小部分，CdS层内缺陷密度较高，空穴扩散长度非常短，因而窗口层对光激发载流子是死层。因此减少缺陷密度，可使扩散长度增加，能在CdS层内收集到更多的光激发载流子。

本征CdS薄膜的串联电阻很高，不利于做窗口层，在300~350℃之间，将In扩散入CdS中，把本征CdS变成n-CdS，电导率可达10^2 $S\cdot cm^{-1}$左右。对CdS热处理也能使电导率增加到10^8 $S\cdot cm^{-1}$量级。

由于CdS对环境有害，近年来，窗口层可改用ZnO，其带隙为3.3 eV。只以CdS作为过渡层。

10.2 CdTe类薄膜材料

CdTe是Ⅱ-Ⅵ族化合物，为直接带隙材料，带隙在1.4~1.5 eV之间，与地面光伏利用要求的最佳带隙（1.5 eV）十分吻合。电子亲和势高，为4.28 eV，化学性质稳定。CdTe具有闪锌矿结构，晶格常数$a=0.164\ 77$ nm。

制备CdTe薄膜的方法主要有：近空间升华法（CSS）、电化学沉积法、射频溅射法、真空蒸发法、MOCVD法、丝网印刷法、元素汽相化合法和喷涂热分解法等。其中用近空间升华法制备的CdTe电池效率最佳，目前世界上小面积电池效率最高达到16.5%，大面积集成电池的效率>10%。

10.2.1 光学性质

CdTe薄膜对波长小于吸收边的光的吸收系数很大，约10^5 cm^{-1}，因此降低了对材料扩散长度的要求。

真空蒸发法制备的CdTe薄膜，材料配比和掺杂浓度都会对其光吸收产生影响。另外发现，掺In会使光带隙变宽，而原子配比基本上不影响光带隙的值。

对于不同厚度的CdTe膜，吸收系数随吸收限和吸收限附近入射光子能量而变化。膜越薄，吸收系数越高，带边与膜厚度无关。薄膜的吸收系数与生长温度有关，衬底温度小于150℃时，吸收系数较小。当衬底温度大于200℃时，沉积膜的吸收系数随衬底温度的变化不明显。当衬底温度从20℃增加到250℃时，吸收边从1.40 eV变化到1.48 eV。沉积速率和吸收边的关系为：沉积速率增加，薄膜吸收系数变化不大，而且所有薄膜有相同的吸收边。

10.2.2 电学性质

CdTe是四面体结构的晶体，其配位数为4。Cd和Te之间主要靠共价键结合，但由于Te的负电性比Cd的大，所以又有一定的离子性。CdTe的导电类型可以有n型和p型两种。通过掺杂或热处理可以改变CdTe的导电类型。

用CSS法制备的CdTe薄膜，当衬底温度升高时，薄膜串联电阻降低2个数量级，这是由于沿H<002>、C<111>优势晶向的增长和晶粒尺寸的增加，引起自由载流子迁移率增加的结果。

薄膜的串联电阻的最大变化是由氧偏压和源-衬底间距引起的。只有适当的氧偏压和源-衬底间距，才能使薄膜串联电阻从1.4×10^4 $\Omega\cdot cm$变化到0.4 $\Omega\cdot cm$。同样，增加氧偏压，减小源-衬底间距也能使电阻率降低。另一方面，反应室内氧偏压也能增加电导率。

Cd和Te的不同原子配比会影响CdTe薄膜的导电类型。Cd/Te比接近为1，导电类型为n型；Cd/Te越小，导电类型为p型；Cd/Te比越大，导电类型为n型。在氮气气氛中热处理后，使大多数的导电类型变成p型。这是由于在氮气气氛中高温热处理时，氮原子进入晶体中，占据Cd或Te的位置充当受主杂质。

10.2.3 CdTe掺杂材料

通过在CdTe中掺杂其他一些元素如Zn、Cu等，可提高电池的性能。例如：$Cd_{1-x}Zn_xTe$是一种有望代替ZnTe材料来作为与p-CdTe形成欧姆接触的背接触层材料。另外Cu掺杂ZnTe也可获得性能良好的CdTe/CdS太阳电池。

适当掺Nd可以促进CdTe晶格的增长，减小膜层缺陷，且并不引起晶格结构的畸变。进入膜中的Nd离子主要集中在晶介区，可以减小晶介电阻，从而改善CdTe膜的电导性能。此外，掺杂合适含量的Sb可获得结晶度好、透过率低的薄膜，适宜于作为异质结太阳电池的吸收层。

10.2.4 CdTe薄膜电池

CdTe薄膜电池一般是由CdS为窗口层、CdTe为吸收层组成n-CdS/p-CdTe异质结电池。CdTe/CdS薄膜电池的理论值为：开路电压1 050 mV，短路电流30.8 mA/cm^2，填充因子83.7，转换效率约27%。在制作高效CdTe/CdS薄膜电池中，通常用$CdCl_2$或Cl_2对CdTe层进行热处理，可改善太阳电池的性能，提高器件的输出特性和均匀性。

10.2.5 环境与安全

由于CdTe中Cd有剧毒，主要危险是其尘埃通过呼吸造成对人类和其它动物的危害，造成大规模使用CdTe光伏技术存在很大障碍。因此必须有效地处理废弃和破损的CdTe组件，对破损的玻璃片上的Cd和Te应去除并回收。损坏或废弃的组件必须妥善处理或用60% H_2SO_4 + 1.5% H_2O_2 处理。

10.3 $CuInSe_2$（CIS）类薄膜材料

$CuInSe_2$（CIS）是一种Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ₁族三元化合物半导体，为直接带隙半导体材料，77K时的带隙为 $E_g = 1.04$ eV，300 K时 $E_g = 1.02$ eV，其带隙对温度的变化不敏感。具有黄铜矿、闪锌矿两个同素异形的晶体结构，其高温相为面心立方的闪锌矿结构，晶格常数为 $a = 5.86 \times 10^{-8}$ cm；其低温相为体心四方的黄铜矿结构，其晶格常数为 $a = 5.782 \times 10^{8}$ cm，$c = 11.621 \times 10^{-8}$ cm。

$CuInSe_2$ 的电子亲和势为4.58 eV，与CdS的电子亲和势（4.50 eV）相差很小，这使得它们形成的异质结没有导带尖峰，降低了光生载流子的势垒。

$CuInSe_2$ 薄膜的生长方法主要有：真空蒸发法、Cu－In合金膜的硒化处理法（包括电沉积法和化学热还原法）、封闭空间的气相输运法（CSCVT）、喷涂热解法、射频溅射法等。真空蒸发法包括单源、双源和三源真空蒸发法，三源真空蒸发法制备的CIS电池转换效率最高，是目前应用最广、研究最多的方法。

10.3.1 光学性质

$CuInSe_2$ 具有高达 6×10^5 cm^{-1} 的吸收系数，即小的吸收长度（$1/a$），这是到目前为止所有半导体材料中的最高值。这对于太阳电池基区光子的吸收、少数载流子的收集，因而也即对光电流的收集产生了非常有利的条件。这样小的吸收长度，只需要1～2 μm厚的薄膜就可以吸收大部分的太阳光，从而大大降低电池成本。

$CuInSe_2$ 的光学性质主要取决于材料的元素组分比、各组分的均匀性、结晶程度、晶格结构及晶界的影响。材料的元素组分与化学计量比偏离越小，结晶程度好，元素组分均匀性好，温度越低其光学吸收特性越好。具有单一黄铜矿结构的 $CuInSe_2$ 薄膜吸收特性比含有其他成分和结构的薄膜要好。表现为吸收系数增高，并伴随着带隙变小。

富Cu的薄膜比富In的薄膜的结晶程度好，故富Cu的薄膜比富In的薄膜吸收特性好。沉积衬底温度高的（770 K）富Cu薄膜比沉积衬底温度低的（570 K）吸收特性好，原因是前者具有单一的黄铜矿结构，而后者不具有。

室温下，单晶 $CuInSe_2$ 的直接带隙为0.95～0.97 eV。多晶薄膜为1.02 eV，而且单晶的光学吸收系数比多晶薄膜的吸收系数要大。引起这一差别的原因是由于单晶材料较多晶薄膜有更完善的化学计量比，组分均匀性和结晶好。在惰性气体中进行热处理后，多晶薄膜的吸收特性向单晶的情况靠近，这说明经热处理后多晶薄膜的组分和结晶程度得到了改善。

吸收特性随材料工作温度的下降而下降，其带隙随温度的下降而稍有升高。当温度由300 K降到100 K时，E_g 上升0.02 eV。

10.3.2 电学性质

$CuInSe_2$ 的电阻率、导电类型、载流子浓度、迁移率主要取决于材料的元素组分比，以及由于偏离化学计量比而引起的固有缺陷（如空位、填隙原子、替位原子），此外还与非本征掺杂和晶界有关。

在材料的元素组分比接近化学计量比的情况下：当Se不足时，Se空位呈现施主；当Se过量时，呈现受主；当Cu不足时，Cu空位呈现受主；当Cu过量时，呈现施主。当In不足时，In空位呈现受主。当In过量时，呈现施主。在薄膜的成分偏离化学计量比较大的情况下，薄膜的组分不再是具有单一黄铜矿结构的 $CuInSe_2$，情况变得非常复杂。薄膜的导电性主要由Cu/In比决定，一般随着Cu/In比的增加，其电阻率下降，p型导电性增强。导电类型与Se浓度的关系不大，但是p型导电性随着Se浓度的增加而增加。

$CuInSe_2$ 薄膜的导电性与薄膜的成分有如下关系：当Cu/In > 1时，不论Se/（Cu + In）之比大于还是小于1，薄膜的导电类型都为p型，而且具有低的电阻率，载流子浓度为 $10^{16} \sim 10^{20}/cm^3$，但是当Se/(Cu + In) > 1时，发现有 $Cu_{2-x}Se$ 存在。当Cu/In < 1，若Se/(Cu + In) > 1时，则薄膜为p型，具有中等的电阻率，或薄膜为n型，具有高的电阻率。若Se/(Cu + In) < 1，则薄膜为p型，具有高的电阻率，或薄膜为n型，具有低的电阻率。

10.3.3 CIS掺杂材料

通过掺入适量Ga或S等元素到CIS中，可使此半导体材料的带隙在1.04～1.7 eV范围内调整，为太阳电池最佳带隙的优化提供了新途径。

10.3.4 CIS薄膜电池

CIS薄膜电池是在玻璃或其他廉价衬底上分别沉积多层薄膜而构成的光伏器件，其结构一般为：金属栅状电极/减反射膜/窗口层/过渡层/光吸收层（CIS）/金属背电极（Mo）/衬底。

衬底材料的选择对薄膜质量影响很大，一般衬底的热膨胀系数应略大于CIS，这样可在冷却时使薄膜受应力而获得致密的膜。对玻璃衬底来说，玻璃中的 Na^+ 对成膜有积极影响，一般常用碱石灰玻璃。

在惰性气体、氧气、空气、Se_2 或 H_2Se 气氛中进行适当的热处理，可以改善薄膜的结晶度和组分的均匀性，减少膜中的缺陷，对薄膜的光学和电学性能有很大的影响。而在高真空中热处理，会使薄膜中的Se蒸发，造成薄膜性能衰退。

10.4 Ⅱ－Ⅵ族薄膜太阳电池的现状和发展趋势

10.4.1 CdTe薄膜太阳电池发展现状

CdTe薄膜太阳电池性能稳定、制作工艺较简单，商品化进展很快。目前世界领先水平的是美国可再生能源实验室NREL制作的电池，面积1.032 cm^2，效率为16.5%；BP solar公司制作的电池，面积4 874 cm^2，效率为10.7%；面积8 670 cm^2，效率则为10.5%。

CIS薄膜太阳电池具有高转换效率、低制造成本及高稳定性等优点。目前世界领先水平的是美国可再生能源实验室NREL制作的电池，面积0.102 cm^2，效率为21.5%；瑞典Uppsala大学制作的电池，面积16.0 cm^2，效率为16.6%；Showa Shell公司制作的电池，面积3 459 cm^2，效率为13.4%。

我国从20世纪80年代开始CIS薄膜太阳电池的研究，仍处于实验室基础应用研究阶段。由于投入较少，进展较为缓慢，研究水平与国际先进水平比尚相差较大一段距离。目前南开大学承担的国家“十五863”重点课题“铜铟硒太阳能薄膜电池实验平台与中试线”制得的小面积电池，光电转

换效率为12.1%。

10.4.2 发展趋势

Ⅱ－Ⅵ族薄膜太阳电池的制作成本相对较低，BP solar公司的研究证明：如果一家具有60 MW生产能力的薄膜电池生产厂家，使用CIS、非晶硅和CdTe薄膜太阳电池中的任意一种就能获得生产成本低于1欧元/瓦的无框架光伏组件，如果采用晶体硅技术实现上述同样的目标，就需要建成一家年产量达500 MW太阳电池的生产厂。

据预测，到2020年，全球的CdTe及纳米晶染料敏化薄膜太阳电池的安装容量为20 GWp/年，而CIS（CIGS）薄膜太阳电池的安装容量则达到70 GWp/年。因此，Ⅱ－Ⅵ族薄膜太阳电池具有十分广阔和诱人的前景。

编写：胡子龙（北京有色金属研究总院）
于敦波（北京有色金属研究总院）
阚素荣（北京有色金属研究总院）
卢世刚（北京有色金属研究总院）
刘明义（北京有色金属研究总院）
熊玉华（北京有色金属研究总院）
吴腊英（北京有色金属研究总院）
简旭宇（北京有色金属研究总院）
刘晓鹏（北京有色金属研究总院）
杨　剑（北京有色金属研究总院）
朱　磊（北京有色金属研究总院）
傅钟臻（北京有色金属研究总院）

第 3 章　稀土磁性材料

1　磁性材料概述

1.1　物质的磁性

一切物质都由原子或分子组成。原子由原子核和核外电子组成。孤立基态原子核外电子除了围绕原子核做轨道运动外，还做自旋运动，它们都可以产生磁矩。电子和原子核均有磁矩，但原子核的磁矩仅有电子磁矩的 1/1 836.5，所以原子磁矩主要来源于电子磁矩，包括电子的轨道运动磁矩及自旋运动磁矩。

把物体放在外加磁场中，物体就磁化了，其磁化强度 M 和磁场强度 H 的关系为 $M = xH$。从这个意义上说，这种被磁化了的物体就称为磁性物体。磁性物体在性质上有很大的不同，因此，有必要把磁性体分类。从实用的观点，可以根据磁性体的磁化率大小和符号来分；从物理的观点，可以根据构成磁性起源的磁结构来分。下面，我们从实用观点扼要地介绍物质磁性的五个种类。

1.1.1　抗磁性

某些物体当它们受到外磁场 H 作用后，感生出与 H 方向相反的磁化强度，其磁化率 $x<0$。这种磁性称为抗磁性。x 不但小于零，而且绝对数值也很小，一般为 10^{-5} 的数量级。x 的性质和磁场、温度均无关。抗磁性物体有：惰性气体、许多有机化合物、若干金属（如 Bi、Zn、Ag 和 Mg 等）、非金属（如 Si、P 和 S 等）等。抗磁性物体的磁化曲线为一直线。

1.1.2　顺磁性

顺磁性物质是磁化率大于零，但也很小，一般为 10^{-5} 数量级。顺磁性物质除了磁化率大于零以外，一个重要的标志是它随温度的变化关系服从居里－外斯定律，即质量磁化率：

$$x_\sigma = \frac{C}{T-\theta} \tag{14.3-1}$$

式中，C 称为居里常数；θ 对一定的物质也是常数，它可以大于零、等于零或小于零。

主要的顺磁性物质如下几类，一类是含有过渡元素的盐类及大部分过渡元素，另一类是稀土元素，它们都有强顺磁性。对于一般金属来说，情况较复杂，有些是顺磁性的，有些则是抗磁性的或铁磁性的。

1.1.3　铁磁性

在相同的磁化场下，铁磁性物质磁化强度比抗磁或顺磁性物质高得多，并且在不太强的磁场中就可以达到磁化的饱和状态。铁磁性的其它特点还表现在其磁化随磁化场作非线性变化，并且反向磁化过程中有磁滞现象。另外，铁磁体的饱和磁化强度随温度升高而下降，到达一定温度时，下降为零，即铁磁性在一定温度以上转变为顺磁性，这个转变温度称居里温度 T_c。

为了说明物质的铁磁性和抗磁性或顺磁性之间的明显差别，法国物理学家外斯（Weiss）于 1907 年提出分子场假说，这个假说包括以下两点内容。①铁磁物质内存在一种很强的“分子场”，它可以使各原子磁矩皆同向平行排列，即自发地磁化到饱和，这个过程称为自发磁化。②在铁磁体内存在若干个自发磁化的区域，称为磁畴，在每个磁畴内自发磁化到饱和，但各个磁畴的磁化方向是各不相同的，因此大块铁磁性物质在总体上一般不显示出强的磁性。

由外斯提出的说明铁磁性的分子场假说，其核心内容业已被证明是正确的，即铁磁性物质存在自发磁化，并且在这种物质中存在自发磁化的磁畴。但是关于“分子场”的本质是什么，外斯当时并不清楚，直到 1928 年，海森堡〔Heisenberg〕指出，这个分子场是来源于量子力学交换力。从量子力学计算得知，在相邻原子的自旋间存在一种交换

$$E_{ex} = -2A\sigma_1\sigma_2\cos\varphi \tag{14.3-2}$$

式中，σ_1 和 σ_2 为电子 1 和 2 的以 h 为单位的自旋角动量；φ 为两自旋间的夹角；A 为交换积分，它和相邻原子中的两个电子交换位置所对应的能量有关，并因为它以积分形式表示，因此称为交换积分。从式（14.3－2）可以看出，若 $A>0$，则 $\varphi=0$ 时交换能最低，即两自旋平行时最稳定；若 $A<0$ 则两自旋反平行时最稳定。对于铁磁性物质，由于 $A>0$，则两交换力可使磁体中两相邻原子的自旋平行排列，即自发磁化到饱和。

铁磁性物质可分为三大类，第一类是纯金属，主要为 Fe、Co 和 Ni；稀土金属钆（Gd）的居里温度为 16℃，在此温度以下呈铁磁性，镝（Dy）在低温时也有铁磁性，其 T_c 为 105 K；第二类是含有 Fe、Co 或 Ni 的化合物，这是在实用上最重要的一类铁磁性物质；第三类是不含 Fe、Co、Ni 而由某些其它过渡元素组成的合金，它们的组成合金元素是非铁磁性的，但一定的组分配成后，成为铁磁性的。如赫斯勒（Heusler）合金（Cu_2MnAl，Cu_2MnSn 等），及 CrS，CrTe，$CrBr_3$ 等。

1.1.4　反铁磁性及亚铁磁性

物质的反铁磁性特征表现在磁化率和温度的关系上，如图 14.3-1 所示 x 随温度 T 变化的关系曲线，在涅耳点（T_N）有一转折。在 T_N 点以下为反铁磁性，x 随温度升高而升高，在 T_N 点以上，x 随温度升高而下降，表现为顺磁性行为，服从居里－外斯定律。以 $\frac{1}{x}$ 和 T 作图为一直线，此直线和 T 轴交在原点左侧，即 $\theta<0$，这和通常的顺磁性物质（$\theta>0$）是不一样的，按分子场理论，$\theta<0$ 表示分子场使物质中的相邻自旋反平行排列。这种磁矩排列方式已为中子衍射所证实。

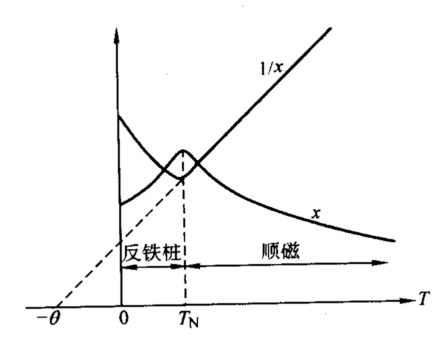


图 14.3-1　物质的反铁磁性特征

金属元素铬和锰是反铁磁物质，许多含有铬和锰的合金是反铁磁性的，多数是含有铬或锰的有序化合物，如 MnAu、$MnAu_2$、$MnAu_3$、CrSb、CrSe、MnSe、MnTe、Mn_2As 及 NiMn 等，在无序合金中也有反铁磁性的，例如富锰的 Mn－Cu 和 Mn－Au 合金、无序的 MnCr 合金。此外，某些稀土元素在低温的一定区间表现为反铁磁性。另一类反铁磁性物质是 Fe、

Co、Ni、Mn的氧化物、硫化物或卤化物等，如MnO、FeO、NiO、MnS、$\alpha-Fe_2O_3$、FeS、$FeCl_2$、MnF_2、NiF_2等。

上面所述的反铁磁体是由两组自发磁化方向相反的等同次晶格所组成，最近邻的原子磁矩是反平行的，并且大小相等。如果某一晶体的两组次晶格的自发磁化方向相反但大小不等，则合磁化强度是这两个次晶格的磁化强度之差而不为零，则称为亚铁磁体。因此亚铁磁性在原理上和反铁磁性相似但其磁性可以很强，像铁磁性那样。

一些典型的亚铁磁性物质是由铁的氧化物和一些其它的金属氧化物构成，它们统称为铁氧体（Ferrites），是一类应用很广的氧化物磁性材料。

从前面的简要叙述，物质的磁性主要分为抗磁、顺磁、铁磁、反铁磁及亚铁磁性五大类，它们的磁结构以及磁化率随温度的变化可用图14.3-2表示出来，以供比较。近年某些稀土元素化合物中还发现一些新的磁结构，由于篇幅所限，这里不再介绍。

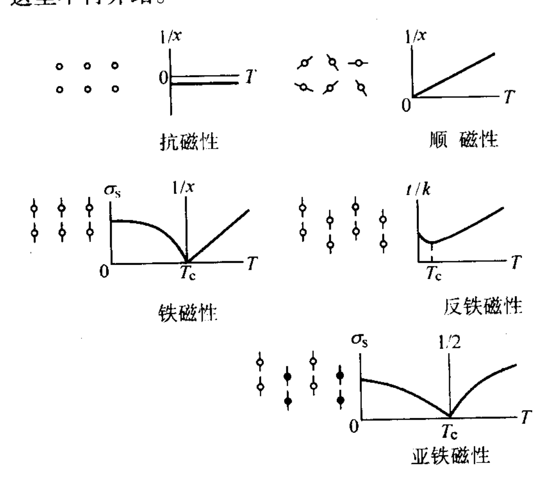


图14.3-2　物质磁结构及磁化率随温度的变化

1.2　磁效应

1.2.1　巴克豪森效应

巴克豪森效应于1919年为巴克豪森所发现。试样为一铁棒，其上绕以数百匝线圈两端经过放大器接在一个扬声器上，当铁棒被磁化并且磁场是连续均匀增加时，在扬声器中听到的是不连续的啪啪声，这就是所谓的巴克豪森噪声，这个效应称为巴克豪森效应。产生这个效应的原因是由于畴壁在磁化过程中作跳跃式的不可逆位移造成。在历史上巴克豪森效应是最早证明外斯磁畴假说的实验，利用这个效应可以研究磁化的动态过程，也可制作传感器。

1.2.2　磁致伸缩效应

1842年，焦耳（Joule）发现，当一铁片磁化时，在其磁化方向伸长而在垂直磁化方向缩短，这一效应称为焦耳效应。但以后这一现象称为磁致伸缩，是铁磁性物质普遍存在的效应。对于铁磁晶体来说，磁致伸缩是磁场和方向的函数。随着磁化场的增加，磁致伸缩一直增加到饱和磁化以后，磁致伸缩也达到饱和值。通常以饱和磁致伸缩系数λ_s表示，它是铁磁体因磁化而发生的应变。对于不同材料（或方向），λ_s可正可负，对于$\lambda_s>0$的材料，在磁化方向伸长，在垂直方向缩短；而对于$\lambda_s<0$的材料（如镍），在磁化方向缩短而在垂直方向伸长。对于铁单晶体，沿<100>方向$\lambda_s>0$，而沿<111>方向$\lambda_s<0$。

1.2.3　魏德曼效应

魏德曼效应是指沿长度方向通过电流的铁棒，在纵向磁场中发生扭转的效应。这个效应首先是由魏德曼于1862年发现的，其原理如下：当一铁棒通以电流时，在棒的截面中产生圆形磁场H_1，此磁场和平行棒轴之外磁场H_2叠加，结果合成磁场之方向是螺旋形地向着H_2方向前进的，故铁棒中的磁化向量是螺旋形的，同时由于沿螺旋方向发生磁致伸缩，结果使磁性棒发生扭曲。上述效应是由磁化而导致伸缩造成形变。反之，如果扭转磁性棒，则会出现逆效应，即在扭力的作用下，有效张力是沿棒的表面而且呈45°方向。

1.2.4　马特西效应

马特西效应是指铁磁棒在受扭力时发生磁化及电流的效应。该效应是在1947年由马特西发现。如对一平行磁场方向放置的铁磁棒加以扭力，则其磁化强度发生变化，并且如将铁棒两端和检流计相连，则当在棒上加扭力和去除扭力时，可从检流计看出有感生电流。如果仅在第一次磁化时加扭力和去除扭力，然后在进行再磁化时，立即在检流计回路中观察到一脉冲电流。并且发现，在加力扭转时，不管转的方向如何，磁化强度总是先增加后下降。这个效应的来源和材料的磁致伸缩有关，利用马特西效应可以制成应力传感器。

1.2.5　ΔE效应

通过外加应力使磁畴的磁化方向发生改变从而在通常的弹性变形以外产生附加的弹性变形，因此使弹性模量E发生变化，称为ΔE效应。磁畴的磁化方向改变可以通过磁化矢量转动或90°畴壁位移造成，从实验和理论证明，在这两种情况下，ΔE效应都是和材料的线磁致伸缩成正比的。

弹性模量的变化也可通过自发磁化的改变产生，但对于一般材料来说，由应力造成的自发磁化的变化是很小的，可以略去不计，但对因瓦合金来说，不能忽略体积致伸缩的效果。

1.2.6　法拉第效应

设在磁介质中加一静磁场H_Z使磁化到饱和，再加一线偏振电磁波（微波）使其传播方向和H_Z平行，则此线偏振的电磁波可分解为两个圆偏振波。由于此二波的相速度不同，沿H_Z方向传播l距离以后，便产生位相差，二者合成后仍为线偏振波，但其偏振面转动了角度ϕ（$\phi=\frac{w}{2}\left(\frac{l}{v_+}-\frac{l}{v_-}\right)$），这种偏振波在旋磁介质中传播，并且传播方向和$H_Z$平行时，其偏振面旋转的效应称为法拉第效应。一般用每传播单位长度l的法拉第旋转角来表示法拉第效应的大小。可以证明，法拉第旋转角的大小是和磁介质的磁化强度近似成正比的，而和频率ω及磁场H_Z大小无关。旋转方向决定于H_Z的方向，即磁化强度M的方向，而与传播方向的正反无关。故电磁波沿正方向传播一段距离以后，再反向传播回原处，偏振面并不复原，这一特点称为法拉第旋转的非互易性。利用这一特性可设计出一系列非互易微波器件，如法拉第效应环行器、隔离器等。可见光通过旋磁介质也有法拉第旋转效应。可以利用偏振光透过磁介质的旋转来观察磁畴结构。因为不同磁畴的磁化方向不同，使旋转角的大小和方向都不一样。

1.2.7　克尔效应

克尔效应是一种磁光效应。当一束偏振光在铁磁材料的抛光表面反射后，其偏振面会发生偏转，这一现象于1876年由克尔（Kerr）首先发现，故称为克尔效应，在一般情况下，克尔效应是指偏振光在铁磁镜面上反射后，其相位和振幅都发生变化。因为偏振面旋转的角是和磁畴的磁化强度及方向有关，因此从试样表面的不同磁畴上反射光的偏振面旋转的角度不同，所以利用克尔效应可以观察磁畴。

除了磁光效应以外，一种电光效应也称为克尔效应。即当一束偏振光通过某些有机的液体时，在电场作用下，可使

偏振面旋转。旋转角和电压有关。

1.2.8 霍普金森效应

如果在很弱的磁场中测量铁磁材料的磁导率随着温度的变化曲线，则在即将到达居里温度以前出现一极大值，此后曲线迅速下降。若在较强的磁场中测量，则不出现这一极大值。这一现象是由 Hopkinson 于 1890 年首先发现的，称为 Hopkinson 效应。产生的原因是由于磁晶各向异性随温度的变化，在接近居里温度时下降得比自发磁化强度的下降更快所致。利用这一效应可以测定材料的居里温度。

1.2.9 磁卡效应

铁磁材料在磁化时温度上升的效应称为磁卡效应。Weiss 和 Piccard 于 1918 年首先观察到，当磁场突然增大时，铁磁体镍或铁的温度将上升。其原因如下：当铁磁体被加热时，各个原子自旋吸收一部分热量，使其本身平行排列的有序程度下降；相反，如果突然加一强磁场使自旋平行排列的有序度增加，则必然放出热量，因为是绝热过程，故磁体之温度上升。由于磁卡效应是通过自旋排列的有序程度变化而产生的，因此这个效应在居里温度附近最为显著，这是因为在居里点时，加以同一磁场可使磁化强度有较大的增加。相反，如果在一定温度下突然去掉外加的磁化场，将使磁体的温度下降，因此利用这一效应可以实现磁致冷。

1.2.10 磁电阻和磁阻抗效应

按欧姆定律定义的物质的电阻率 ρ，各种物质在一定的温度下都具有固定值，但若对此物质施加磁场，则电阻率 ρ 的值就会改变。这种现象称之为磁电阻效应，常以电阻率 ρ 的变化 $\Delta\rho/\rho$ 来表述。早在 1930 年，马基汗（Mckeehan）就在 Ni - Fe 合金中观察到磁电阻效应。在外磁场为 796 A/m 时，$\Delta\rho/\rho$ 约达 4.2%。大量实验说明，这种早期在铁磁性金属及合金中发现的磁电阻是各向异性的，即 $\Delta\rho/\rho$ 的大小与电流和磁场方向之夹角有关。目前我们称这种磁电阻为各向异性电阻（AMR）。这种 AMR 效应的起因，是自发磁化物质的自旋—轨道的相互作用。1988 年 Baibich 等人在 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁电阻（CMR）效应，其起因主要是自旋相关散射。若在高频交变电流下测定试样的阻抗，对于多种软磁合金、非晶或纳米晶软磁合金，均发现在施加外磁场时，其电感或阻抗发生巨大改变，这种现象称为巨磁阻抗效应（GMI）。AMR 磁电阻效应已经在磁记录中得到重要应用，GMR 和 GMI 将在磁记录和传感器领域得到重要发展。

1.3 磁性参量的定义和单位

1.3.1 磁场

磁场 H 可由永磁体产生，也可由通电流的导线产生。磁场的大小是依据通电流的线圈所产生的磁场来标定的，对于一直径为 D（m）的单匝环形线圈，当通以电流 i（A）时，在其中心点处的磁场为：

$$H = \frac{i}{D} \tag{14.3-3}$$

若 $D = 1$ m，$i = 1$ A，则 $H = 1$ A/m。 (14.3-4)

1.3.2 磁化强度和磁极化强度

磁化强度定义为单位体积中磁矩的向量和，通常以 M 表示：

$$M = \frac{\sum M_m}{V} \tag{14.3-5}$$

M 的单位为 A/m，式中 V 为体积。

也可用单位质量物质的磁矩来表示磁化强度，称为比磁化强度，通常以 σ 表示：

$$\sigma = \frac{M}{d} \tag{14.3-6}$$

此处 d 为物质的密度，σ 单位为 $A\cdot m^2/kg$。

磁极化强度 J 定义为单位体积中的磁偶极矩的向量和：

$$J = \frac{\sum j_m}{V} = \mu_0 M \tag{14.3-7}$$

可见磁极化强度等于真空磁导率和磁化强度的乘积，其单位为 Wb/m^2，它也是表示磁体磁化程度的量。

1.3.3 磁感应强度

磁感应强度也称磁通密度，是磁体中单位面积通过的磁力线数，以 B 表示。而 B、H 和 M 存在下列关系：

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 H + J \tag{14.3-8}$$

可见 B 和 H 或 M 的量纲都不相同，而和 J 的量纲一致，即 B 的单位为 Wb/m^2（称特斯拉，以 T 表示）。

1.3.4 磁化率和磁导率

磁化率有以下几种，定义如下：

体积磁化率（通常称磁化率） $$x = \frac{M}{H} \tag{14.3-9}$$

因 M 和 H 的量纲相同，故 x 为无量纲。在金属合金中常用该磁化率。

质量磁化率（又称比磁化率） $$x_\sigma = \frac{\sigma}{H} = \frac{x}{d} \tag{14.3-10}$$

x_σ 的单位为 m^3/kg。

磁导率定义为： $$\mu = \frac{B}{H} \tag{14.3-11}$$

因为 $B = \mu_0 H + \mu_0 xH$，因此磁导率和磁化率关系为：

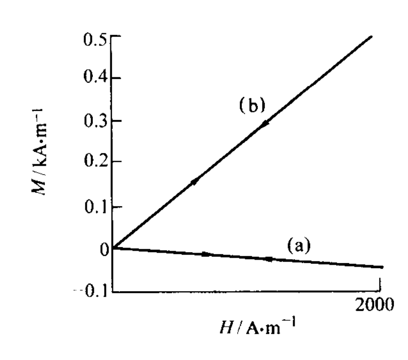
$$\mu = \mu_0(1 + x) \tag{14.3-12}$$

1.3.5 磁化曲线和磁滞回线

磁化曲线可以分为 $M - H$ 曲线或 $J - H$ 曲线和 $B - H$ 曲线。前者称为内禀磁化曲线，它反映材料的内禀特性，而 $B - H$ 曲线则表示应用性能。

图 14.3-3 是几种物质的磁化曲线示意图，图中曲线 (a)、(b) 及 (c) 分别表示抗磁、顺磁（或反铁磁）及铁磁（或亚铁磁）物质的磁化曲线，可见此三类物质有明显不同的特征。铁磁性物质的磁化曲线特征是易于磁化和达到饱和，并且有磁滞现象，该曲线 (c) 在磁场较弱时上升很快，而在较强磁场中逐渐趋于饱和，即曲线成为水平线。磁化强度之饱和值称为饱和磁化强度，以 M_s 表示，达到 M_s 所需的磁化场称为饱和磁场，以 H_s 表示，如图中矢号所示。当外场 H 再下降到零时，M_s 下降到 M_r 点，M_r 称为剩余磁化强度。当磁场反向并逐渐增加到 ${}_M H_c$ 值时，磁化强度下降为零，${}_M H_c$ 称为内禀矫顽力。如果反向磁场继续增强，则磁化强度将在反方向逐步增大，最后达到饱和值 $-M_s$。

强磁性（铁磁、亚铁磁）材料的 $B - H$ 曲线及磁滞回线如图 14.3-4 所示。图中矢号表示磁化的进程。$OABB_S$ 曲线为磁化曲线，从 B_s（饱和磁感应强度）经 B_r（剩余磁感应强度）、H_c（矫顽力）到 $-B_s$ 再到 B_s 的回线称为磁滞回线，若磁化不到饱和而作成的回线称为小回线，只有在饱和回线上定出的参数，如 B_r、H_c 等，才能作为材料特性的标准数据。以下再就 $B - H$ 曲线所涉及的几个技术磁性参数加以说明。



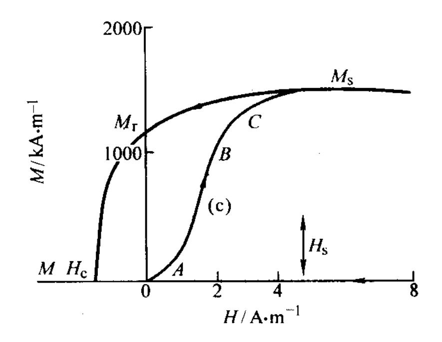


图 14.3-3　几种典型材料的磁化曲线

（a）抗磁；（b）顺磁或反铁磁；（c）铁磁

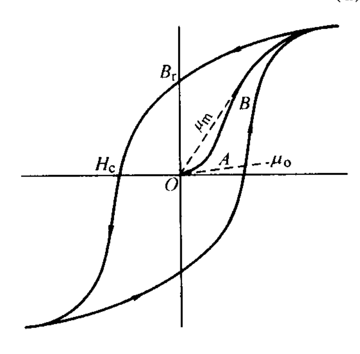


图 14.3-4　$B-H$ 磁化曲线及磁滞回线

2　永磁材料

永磁材料的种类繁多，本文按习惯分类法将永磁材料分为以下四大类：

1）铝镍钴系永磁材料；

2）铁氧体永磁材料；

3）稀土永磁材料（R－Co，Nd－Fe－B 等）；

4）可加工永磁材料（Fe－Cr－Co，Mn－Al－C 及半硬磁材料等）。

另外，还涌现了一些新型永磁材料。这些永磁材料主要是各类稀土金属间化合物，如低 Nd 的 Nd－Fe－B 材料，也称之为双相纳米晶材料，以及 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 材料，Nd（Fe－M）$_{12}N_x$ 材料等。

磁性材料中矫顽力小于 10 A/cm 的合金称之为软磁材料。矫顽力在 10～100 A/cm 的称为半硬磁合金，大于 100 A/cm 为硬磁材料合金（永磁合金）。

2.1　铝镍钴永磁材料

铝镍钴永磁按照制备工艺分为铸造铝镍钴和粉末烧结铝镍钴两种，我国已颁布了 AlNiCo 系永磁材料的国家标准。其中 LN9 和 LN10 为 Al－Ni 系，LNG12～LNG52 为 Al－Ni－Co 系，LNGT28～LNGT72 为 Al－Ni－Co－Ti 系，LNGT36J 为高矫顽力 Al－Ni－Co－Ti 系。FLN8～FLNGT33J 为粉末磁钢，包括 Al－Ni 系，Al－Ni－Co 系，Al－Ni－Co－Ti 系等。国标见表 14.3-1 和表 14.3-2。

为便于比较表 14.3-3 给出了美国铝镍钴系产品牌号和性能。

铸造 AlNiCo 磁钢的工艺见图 14.3-5。

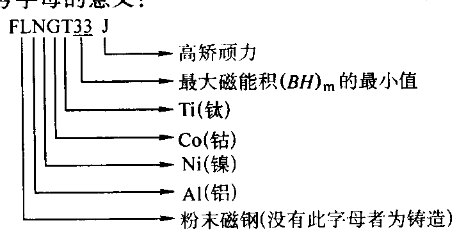
铝镍钴系合金在 1 200℃以上为体心立方 α 相的均匀固溶体。在 900℃以下经 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 分解为两个体心立方相，此分解称之为拐点分解或不稳态分解。α_1 是富铁和钴的铁磁性相，α_2 为富镍铝的弱磁性相。定向结晶铸造是使磁体在磁极方向上先生长成柱状晶，经磁场热处理后，使 α_1 相沿磁场方向排列并呈针状析出。其长度约为 10～100 nm，短轴约为 1～10 nm。其尺寸与单畴粒子相当。由这种铁磁性相的细长粒子的形状各向异性获得高的矫顽力。

表 14.3-1　铝镍钴系永磁合金的化学成分（摘自 GB/T 4753—1984）

合金牌号	化学成分①（质量分数）/%							
	Al	Ni	Co	Cu	Ti	Nb	Si	S
LN9	13.0	24.0	—	3.0	—	—	—	—
LN10	13.0	26.0	—	3.0	—	—	—	—
LNG12	10.0	21.0	12.0	6.0	—	—	—	—
LNG16	9.5	20.0	15.0	4.0	0.5	—	—	—
LNG34	7.8	14.7	19.0	2.4	0.3	—	0.8	0.2
LNG37	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
LNG40	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
LNG44	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
LNG52	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
LNGT28	8.0	15.0	24.0	4.0	1.2	—	—	—
LNGT32	6.8	14.5	34.0	4.0	5.0	—	—	—
LNGT38	6.8	14.5	34.0	4.0	5.0	—	—	—
LNGT60	6.8	14.5	34.0	3.2	5.0	—	—	0.2
LNGT72	6.8	14.5	34.0	3.2	5.0	1.0	—	0.2
LNGT36J	7.5	14.0	38.0	3.5	8.0	—	—	—
FLN8	13.0	26.0	—	3.0	—	—	—	—
FLNG12	10.0	18.0	12.5	6.0	—	—	—	—
FLNG28	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
FLNG34	8.0	14.0	24.0	3.0	—	—	—	—
FLNGT31	7.0	15.0	34.0	4.0	5.0	—	—	—
FLNGT33J	7.2	13.7	38.0	3.0	7.5	—	—	—

① Fe 余量。

牌号字母的意义：



通常采用的热处理方法如下。

固溶处理：各向同性合金加热到 1 100℃，各向异性磁体加热到 1 250℃，保温 20～30 min，使 α 相充分生成。

冷却：从固溶温度至 950℃间，将磁体淬火急冷，防止 γ 相析出。因为如果出现 γ 相则磁性能降低。

磁场热处理：在 900～700℃之间以 0.1～2℃/s 的速度冷却磁体。对于各向异性磁体，应在 120 kA/m 以上的磁场中冷却。对于高钴的磁体应在 800～820℃进行磁场等温热处理。通过磁场处理使合金中的 α_1 相沿磁场方向形核长大，最终得到优异的形状各向异性。

时效处理：在 600～580℃间处理几小时至 10 多小时，其作用是使 α_1 相长大到合适尺度。

表 14.3-2 铝镍钴系永磁合金的磁性能（摘自 GB/T 4753—1984）

合金牌号	最大磁能积 $(BH)_m$ /kJ·m⁻³	剩磁 B_r/mT	矫顽力/kA·m⁻¹ $_BH_c$	矫顽力/kA·m⁻¹ $_JH_c$	相对回复磁导率 μ_{rec}	备注	
	最小值				典型值		
LN9	9.0	680	30	32	6.0～7.0	等轴晶	各向同性
LN10	9.6	600	40	43	4.5～5.5		
LNG12	12.0	700	40	43	6.0～7.0		
LNG16	16.0	780	52	54	5.0～6.0		各向异性
LNG34	34.0	1 200	44	45	4.0～5.0		
LNG37	37.0	1 200	48	49	3.0～4.5		
LNG40	40.0	1 250	48	49	2.5～4.0	半柱晶	
LNG44	44.0	1 250	52	53	2.5～4.0		
LNG52	52.0	1 300	56	57	1.5～3.0	柱晶	
LNGT28	28.0	1 000	58	59	3.5～5.5	等轴晶	
LNGT32	32.0	800	100	102	2.0～3.0		
LNGT38	38.0	800	110	112	1.5～2.5		
LNGT60	60.0	900	110	112	1.5～2.5	柱晶	各向异性
LNGT72	72.0	1 050	112	114	1.5～2.5		
LNGT36J	36.0	700	140	148	1.5～2.5	等轴晶	
FLN8	8.0	520	40	43	4.5～5.5	各向同性	
FLNG12	12.0	700	40	43	6.0～7.0		
FLNG28	28.0	1 050	46	47	4.0～5.0	各向异性	
FLNG34	34.0	1 120	47	48	3.0～4.5		
FLNGT31	31.0	760	107	111	2.0～4.0		
FLNGT33J	33.0	650	136	150	1.5～3.5		

表 14.3-3 美国铝镍钴永磁合金的牌号、化学成分和磁性能

合金牌号	化学成分，余 Fe Al	Ni	Co	Cu	Ti	磁性能（标称值） 最大磁能积 $(BH)_m$ /kJ·m⁻³	剩磁 B_r/mT	矫顽力 $_BH_c$ /kA·m⁻¹	内禀矫顽力 $_JH_c$ /kA·m⁻¹
各向同性铸造合金									
Alnico1	12	21	5	3	—	11.2	720	38	38
Alnico2	10	19	13	3	—	13.6	750	45	46
Alnico3	12	25	—	3	—	10.8	700	38	40
Alnico4	12	28	5	—	—	9.6	520	56	56
各向异性铸造合金									
Alnico5	8	14	24	3	—	44.0	1 280	51	51
Alnico5DG[①]	8	14	24	3	—	52.0	1 330	54	54
Alnico5－7	8	14	24	3	—	60.0	1 350	59	59
Alnico6	8	16	24	3	1	31.2	820	62	64
Alnico8	7	15	35	4	5	42.4	720	132	149
Alnico8HC[①]	8	14	38	3	8	40.0	1 060	152	174
Alnico9	7	15	35	4	5	72.0		120	120
各向同性粉末烧结合金									
Alnico2	10	19	13	3	—	12.0	710	44	46
各向同性粉末烧结合金									
Alnico5	8	14	24	3	—	31.2	1 090	50	50
Alnico6	8	15	24	3	1	23.2	940	63	66
Alnico8	7	15	35	4	5	32.0	740	120	135
Alnico8HC	7	14	38	3	8	36.0	670	144	162

① DG 为定向结晶；HC 为高矫顽力。

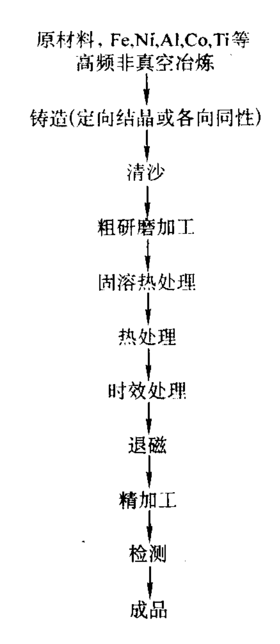


图 14.3-5 铸造铝镍钴永磁制备工艺

AlNiCo 系铸造永磁合金又可分为各向同性合金和各向异性合金两种，前者有 AlNiCo1～4，其含钴量为 0～20%（质量），后者有 AlNiCo5～9，其含钴量 22%～40%（质量），含钛 5%～8.5%（质量）。各向同性 1～4 合金的成分大约是 Fe_2NiAl，合金从 1 100℃体心立方单相淬火，再于 650℃回火 4 h，可得到磁性 $_BH_c = 41$ kA/m，$(BH)_m = 11$ kJ/m³。添加 3% Cu 后，$(BH)_m$ 可提高至 12 kJ/m³。添加 1%Ti 后获得最佳磁性 $(BH)_m = 17$ kJ/m³。添加钛合金后虽然为等轴晶，可是具有各向异性，所以磁性提高较大。钴增加至 24% 可有效地提高 Fe－－Ni－－Al－－Cu 合金的磁性。含钴的各向同性合金及不含钴的合金退磁曲线见图 14.3-6。

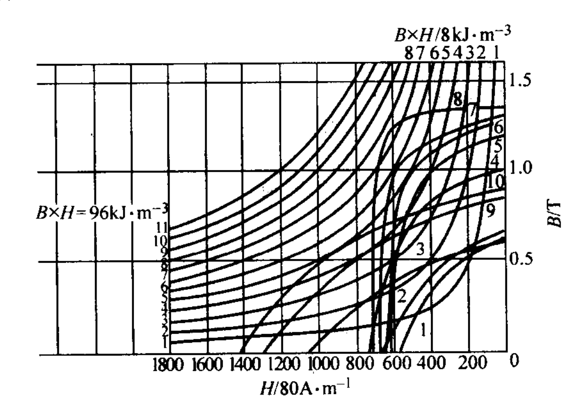


图 14.3-6 典型铝镍钴合金的退磁曲线

曲线序号 1～10 代表 Alnico1～Alnico10

提高此类合金磁性的一个重要手段是调整合金成分（如含钴是在 24% 左右）的同时，采用磁场中控速冷却的热处理方法形成各向异性。这就是各向异性 AlNiCo 系合金，称为 $AlNiCo_5$ 合金。

在晶粒取向 AlNiCo5 合金的基础上，进一步提高矫顽力，导致各向异性 AlNiCo8 系合金的产生。此类合金含有 32%～36%（质量）Co 和 4%～6%（质量）Ti。其磁性可达 $H_c = 90～120$ kA/m，$(BH)_m = 40～50$ kJ/m³。不足之处是高矫顽力的获得是以降低剩磁为代价的（$B_r \approx 0.8$ T）。

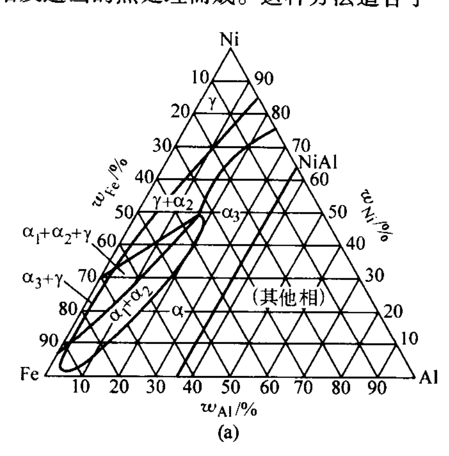
当合金由 38%（质量）Co，8.5%（质量）Ti，得到定向结晶 AlNiCo9 合金。高钛合金可获得高矫顽力，但含钛较

多时晶粒尺寸减少，晶粒取向即定向结晶变得困难。可通过添加少量的硒、碲和硫等元素来增大晶粒尺寸，从而提高磁性。AlNiCo9 合金的典型磁性为 60～75 kJ/m³。

AlNiCo 系单晶体磁性是 $(BH)_m$ = 107 kJ/m³，$_BH_C$ = 122 kA/m。

烧结铝镍钴系永磁合金是将合金粉末经混合、模压成型，真空或氢气烧结及适当的热处理而成。这种方法适合于生产小型或形状复杂的永磁体。磁体晶粒细小均匀，力学性能好，表面光洁，尺寸精确，不需要后续加工。其成分与铸造铝镍钴相同。也分为各向同性合金和磁场取向各向异性合金两种，详见表 14.3-1 和表 14.3-2。

实用铝镍钴永磁合金的退磁曲线如图 14.3-6 所示。图 14.3-7 给出 Fe－Ni－Al 和 Fe－Ni－Al－Co 合金相图。



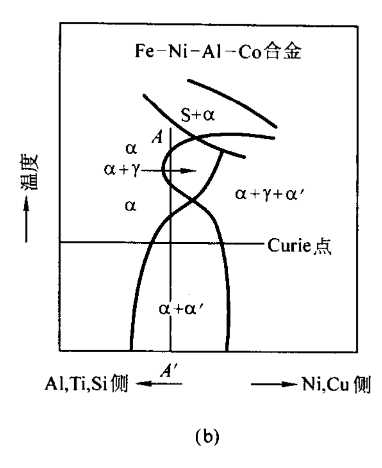


图 14.3-7 Fe－Ni－Al (a) 和 Fe－Ni－Al－Co (b) 合金相图

2.2 可加工永磁材料

从一般的加工含义上讲，是指可用传统冶金及机加工工艺对材料进行加工，使之成为所需的形状。冶金工艺是指锻、轧、拉、拔等方法。可加工永磁区别于其他脆性永磁材料，可用传统冶金及机加工工艺进行加工，因此称之为可加工永磁材料。

可加工永磁材料包括：

Fe－Cr－Co 永磁材料；

Mn－Al－C 永磁材料；

半硬磁材料（包括马氏体钢，Fe－Co－V 系，Fe－Mn 系，Fe－Ni 系，Fe－Ni－Al 系，Fe－Co－Mo 系等）；

Pt－Co 系永磁材料。

2.2.1 铁铬钴永磁材料

铁铬钴永磁材料可进行冷热塑性变形加工，制成各种不同形状，如片、棒、丝、管等，可用通用机加工方法进行加工，为区别只能进行磨加工的铸造铝镍钴永磁，称铁铬钴为可加工永磁材料。1971 年首先开发出高钴的 Fe－Cr－Co 合金，经研究使合金成分向低钴方向移动。目前比较典型的成分为 8%～15%Co，21%～28%Cr－－余量为铁。其磁性相当于 AlNiCo5 的水平。

铁铬钴永磁合金与铝镍钴合金一样属于不稳态分解型机制。含钴为 15% 的 Fe－Cr－Co 合金在 1 300℃以上为 α 单相区，在 1 300～700℃（α＋γ）相区，在 700℃以下为（$α_1$＋$α_2$）两相区。$α_1$ 相为富铁钴的强磁性相，$α_2$ 相为富铬的非磁性相。当合金从单相区经热处理淬火至室温，在 620～660℃之间进行磁场热处理时，α 相通过不稳的分解生成细长的 $α_1$ 相均匀分布在 $α_2$ 在基体中。磁场处理的作用是使 $α_1$ 相在 <磁场> 方向上形成细长状粒子，其直径约为 20～30 mm。通过 $α_1$ 强磁性相近于单畴的尺寸效应，得到形状各向异性而获得高矫顽力。回火处理是进一步完善 $α_1$ 和 $α_2$ 分解及扩大两相之间的成分差别。

图 14.3-8 给出 Fe－Cr－Co 系三元相图于 15%Co 时的截面图。表 14.3-4 给出 Fe－Cr－Co 合金国家标准牌号和成分及磁性能，表 14.3-5 给出 Fe－Cr－Co 合金推荐的热处理制度。表 14.3-6 给出美国低 Co 的 Fe－Cr－Co 合金的成分及磁性能。

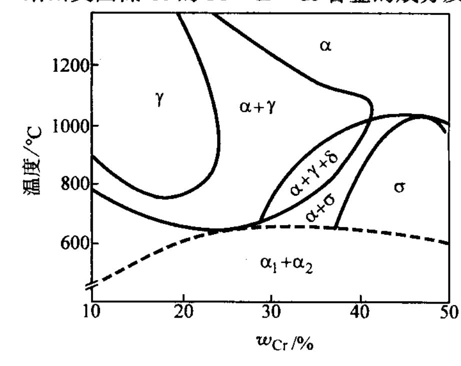


图 14.3-8 Fe－Cr－Co 合金三元相图于 15%Co 时的截面图

铁铬钴合金除经磁场热处理来提高合金性能外，还可通过塑性变形及时效获得好的磁性，如日本产品中的 KMC 是铸造磁体，KMR 是轧制（塑性变形）磁体，二者可得到相同的磁性，这种特性是其它类永磁材料所不具备的。

有些铝镍钴永磁材料的 $(BH)_m$ 比铁铬钴高，铁铬钴只相当于 AlNiCo5 的水平。但相当磁性水平的铁铬钴合金含钴量比铝镍钴要少，因此成本低于铝镍钴。铁铬钴永磁可进行机加工制成各种形状，这一点是铝镍钴不可比的。上述优点使得铁铬钴在永磁材料家族中占有一席之地。

表 14.3-4 我国 Fe－Cr－Co 永磁合金国家标准牌号成分和性能（各向异性材料）

牌号	化学成分①/%									磁性能〔各向异性磁体〕		
	C	Mn	S	P	Cr	Co	Si	Mo	Ti	B_r/T	H_o/kA·m⁻¹	$(BH)_m$/kJ·m⁻³
	≥											
2J83	0.03	0.20	0.020	0.020	26.0～27.5	19.5～21.0	0.80～1.10	—	—	1.05	48	24～32
2J84	0.03	0.20	0.020	0.020	25.5～27.0	14.5～16.0	—	3.00～3.50	0.50～0.80	1.20	52	32～40
2J85	0.03	0.20	0.020	0.020	23.5～25.0	11.5～13.0	0.80～1.10	—	—	1.30	44	40～48

① Fe 余量。

表 14.3-5 我国 Fe-Cr-Co 永磁合金推荐热处理制度

牌号	推荐热处理制度
2J83	1）固溶处理：1 300℃保温 15~25 min，冰水淬 2）磁场处理：磁场强度>200 kA/m，温度 640~650℃，保温 30~60 min 3）回火处理：（610℃，0.5 h）+（600℃，1 h）+（580℃，2 h）+（560℃ 3 h）+（540℃，4 h），进行阶梯回火
2J84	1）固溶处理：1 200℃，保温 20~30 min，冷水淬 2）磁场热处理：磁场强度>200 kA/m，温度 640~650℃，保温 40~80 min，磁场中随炉缓冷到 500℃ 3）回火热处理：（610℃，0.5 h）+（600℃，1 h）+（580℃，2 h）+（560℃ 3 h）+（540℃，4 h），阶梯回火
2J85	1）固溶处理：1 200℃，保温 20~30 min，冷水淬 2）磁场热处理：磁场强度>200 kA/m，温度 640~650℃，保温 1~2 h. 3）回火热处理：（620℃，1 h）（610℃，1 h）+（590℃，2 h）+（570℃，3 h）+（560℃ 4 h）+（540℃，6 h），阶梯回火

表 14.3-6 美国低钴的 Fe-Cr-Co 合金的成分及磁性能

合金成分①	剩磁 B_r/T	矫顽力 $H/\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$	最大磁能积 $(BH)_m/\mathrm{kJ \cdot m^{-3}}$
各向同性磁体			
Co10.5-Cr28	0.95	32	14.4
Co7-Cr28	0.97	26.4	11.2
形变时效各向异性磁体			
Co23-Cr33-Cu2	1.30	86.4	78.4
Co16-Cr33-Cu2	1.29	70.4	64.8
Co11.5-Cr33-Cu2	1.15	60.8	50.4
Co7-Cr33-Cu2	1.18	42.0	33.6
Co5-Cr33-Cu2	—	32.0	24.0
Co11.5-Cr33	1.20	61.6	44.0
Co9-Cr33	1.24	64.4	32.8
Co7-Cr33	1.19	38.8	26.4
Co5-Cr33	1.15	24.8	19.2
磁场处理各向异性合金			
Co9-Cr27	1.30	46.4	49.6
Co7-Cr28	1.25	40.8	41.6
Co5-Cr28-Ni4	1.27	29.6	30.4
Co5-Cr30	1.34	42.4	42.4
Co4-Cr32-Ti0.5	1.26	42.6	40.8
Co3-Cr32	1.25	40.0	33.4
Co2-Cr33-Hf1	1.24	36.8	33.4
烧结磁体			
Co12-Cr25	1.40	44.0	41.6
Co5-Cr31	1.23	40.0	35.2

① Fe 余量。

2.2.2 Mn-Al-C 永磁材料

Mn-Al 可形成原子比为 1:1 的金属间化合物，不含 Co 具有耐氧化性和较高的力学强度。Mn-Al 合金属于 CuAu-I 型结构，如图 14.3-9 所示。1955 年研究发现 Mn-Al 合金中存在铁磁性相 τ 相，是一种亚稳相。后来通过添加碳，使 τ 相成为稳定相，磁性和力学特性均得到改善。以后通过塑性变形加工得到各向异性，磁性进一步提高。

Mn-Al-C 的制备工艺：配比好的原材料用真空感应炉冶炼，再将钢水经气体雾化得到数十个微米大小的微粒子，经成型，加热至 700℃左右，进行中温挤压成形，得到各向异性磁体。由于使用气体雾化方法代替传统的铸造方法，避免了铸造工艺中的铸造缺陷。气雾化得到的粒子结构和成分都比较均匀，这对磁性和力学性能的提高均有好处。

典型 Mn-Al-C 成分是 30%Al-0.5%C-余 Mn。合金经塑性变形加工后易磁化轴沿［001］取向，得到各向异性，磁性如图 14.3-10 所示。由图可知轴向各向异性 Mn-Al-C 磁体的 $(BH)_m$ 可达 48 kJ/m³ 水平，与 AlNiCo 相当。

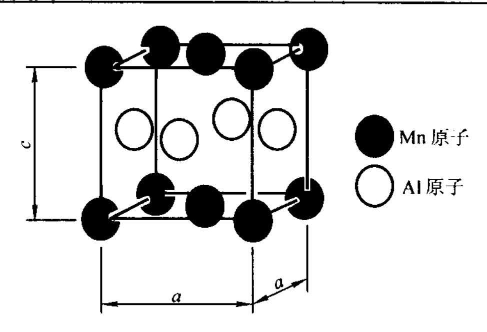


图 14.3-9 Mn-Al 合金强磁性相结构图

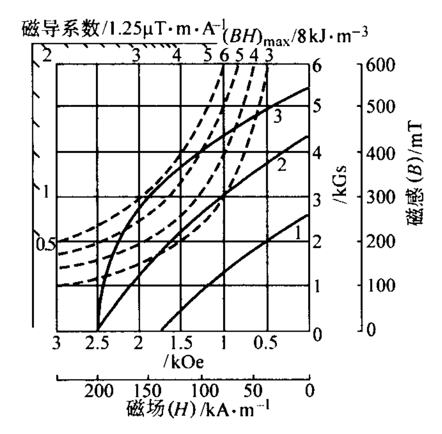


图 14.3-10 Mn-Al-C 永磁合金磁性

Mn-Al-C 磁体的抗拉强度为 290 MPa，铁氧体为 10~30 MPa，稀土永磁为 5~10 MPa，可见 Mn-Al-C 磁体具有较高的抗拉强度。可用在每分钟 6 万转的高速机构上。可用传统的切削加工工艺加工成圆柱、环或棒等。具有良好的耐氧化性，表面不需特殊处理即可在常温大气下使用。另外 Mn-Al-C 合金密度约 5 g/cm³，是铁的 70%左右，因此应用 Mn-Al-C 对永磁回路的轻型化非常有利。

目前 Mn-Al-C 磁体主要应用在要求较高力学强度和形状较为复杂，需经机加工等场合。由于充磁技术的进步，可在一长棒 Mn-Al-C 磁体上充成环状、螺旋状、波纹状等多种磁极，扩大了永磁应用领域。

目前 Mn-Al-C 永磁材料主要应用或有希望应用在以下几个方面。

1）传感器元件。Mn-Al-C 磁体由于有好的力学强度，耐热冲击，重量轻和抗氧化等优点，可用在汽车的车速传感器、高速转动传感器处。

2）电机。应用稀土永磁的电机，实现了小型化及高性能，但高速转动电机磁体还是使用 Mn-Al-C 永磁。

3）超薄型永磁体。由于办公室自动化设备和家庭视听设备的日趋小型化、高性能化的要求，所使用的磁屏蔽电机

也要小型化、高性能化。为此生产开发出150 μm厚的超薄型磁体，用在小型永磁电机上。

4) 细长磁体。用粉末冶金方法可制造出长棒型磁体，可用做复印机磁辊。

5) 球状磁体。将棒状磁体切成粗尺寸球状，经细磨后可得到球型磁体，其应用正待开发。

总之Mn-Al-C磁体除不含钴，成本低，磁性相当于AlNiCo水平外，又有诸多优点，是一种较为适用的永磁材料。

2.2.3 铂钴合金

铂钴系永磁合金的成分大约在50%Co-Pt（摩尔分数）处。其硬磁化机制主要是来源于磁有序面心正方相。50%Co-Pt（摩尔分数）合金在825℃以上为无序的面心立方固溶体。在825℃以下为面心正方有序结构，如图14.3-11所示。合金在825℃以下产生无序有序转变。1 000℃以上合金固溶后，淬火后经适当热处理，使合金无序相中生成有序相，为20~50 nm大小的微细粒子，当有序相析出约为50%时获得最高磁性。

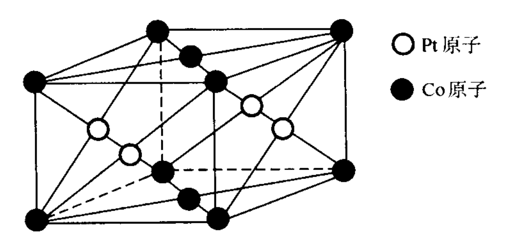


图14.3-11 Pt-Co合金磁性相的晶体结构

铂钴合金可用冶炼或粉末冶金方法制备成磁体。一般工艺为：合金冶炼、铸造后，在1 000~1 100℃范围内进行热变形加工，于1 000℃淬火后可进行冷加工。如果淬火速度不够快，将导致合金变脆及硬度提高而不利于冷加工。合金经适当的热处理后得到较高的磁性。如从1 000℃淬火至680~720℃，保温10 min后淬入水中，再于600℃时效热处理30~100 min，可获得 $(BH)_m = 95.8 \sim 99.8$ kJ/m³ 的磁性，详见表14.3-7。Pt-Co单晶体的 $(BH)_m = 113.4$ kJ/m³。

表14.3-7 典型Pt-Co合金的化学成分、热处理制度和磁性能

元素含量/%						热处理	B_r /T	H_c /kA·m⁻¹	$(BH)_m$ /kJ·m⁻³
Pt	Co	Pd	Fe	Ni	Cu				
47.5	52.5	—	—	—	—	从1 000℃到600℃等温淬火保温15~50 min	0.79	311	93.4
49	51	—	—	—	—	从1 000℃680~720℃等温回火，保温20~60 min	0.7~0.72	400~415	95.8~99.8
48~45	50	2~5	—	—	—	从1 000℃以14~20℃/min冷却到600℃，保温1~5 n	0.62~0.72	319~400	75.9~83.8
50	40~45	—	5~10	—	—	—	0.71~0.74	335~383	87.8~95.8
20~50	20~50	—	5~10	—	—	从900℃到620℃等温淬火，在600~650℃回火	0.77~0.8	319~351	83.8
49.5	44.5	—	5	1	—	从900℃到620℃等温淬火，在600~650℃回火	—	—	107.8
49.45	44.5	—	5	1	0.05	从900℃到620℃等温淬火，在600~650℃回火	—	—	115.8

采用添加合金化元素及适当调整热处理制度可进一步提高Pt-Co合金的磁性，见表14.3-7。

铂钴合金具有良好的可加工性能，可加工成细长棒材、轧成板材等。有较强的抗酸、抗碱的能力，可在比较恶劣的环境中使用，而这些特点恰恰是其它类永磁材料所不具备的。但由于合金中含有贵金属铂及稀缺金属钴，尤其是铂，价格昂贵，使得此合金成本高，仅限于在极特殊的地方使用。

2.2.4 半硬磁材料

半硬磁材料是介于软磁材料和永磁材料之间的一大类磁性材料，习惯上将其归于永磁材料领域。半硬磁材料的矫顽力在1 000~10 000 A/m之间。包括Fe-Co-V，Fe-Co-Mo，Fe-Co-W，Fe-Co-W-Mo及Fe-Ni-Mn系等。根据磁硬化机制又可分为淬火硬化钢、α-γ相变合金和两相分解型合金三大类。

1) 半硬磁材料的工作原理　永磁材料工作在磁滞回线的第2象限部分，也就是退磁曲线部分。只有讨论永磁材料的某些特性时，如磁化过程等，才涉及磁滞回线的其它部分。实用时一般只能给出永磁材料的退磁曲线。永磁材料总是在一固定外场磁场下（退磁场）工作，是一种开路状态。软磁材料的矫顽力低，变化很小的外场就会影响到软磁材料的磁化状态，工作时涉及到整个磁滞回线。所以软磁材料大多工作在交流场下，半硬磁材料介于永磁和软磁之间。在外磁场下，半硬磁材料具有较高的磁感应强度，在足够大的外场下其磁化方向又可改变，所以它的工作也涉及到整个磁滞回线。利用半硬磁材料的这种特性，主要用在磁滞电机、继电器等处。

2) 淬火硬化钢　淬火硬化钢包括碳钢、钨钢、铬钢、钴钢和铝钢几大类。主要通过高温固溶后淬火硬化，得到马氏体等组织而实现磁硬化，有时也称马氏体磁钢。这几类磁钢开发较早，均在21世纪初就开发应用。

我国国家标准中的2J63~2J67即为淬火硬化钢。其中2J63为铬钢，2J64为钨钢，2J65为钴钢，2J67为加钼的高钴钢。成分见表14.3-8，其热处理制度和磁性见表14.3-9。

3) Fe-Co-V半硬磁合金　Fe-Co-V半硬磁合金大量应用在磁滞电机上。这种合金加工性能好，可制成薄板、细丝或其他复杂形状。合金成分范围为44%~53% Co，3.5%~13.8%V，余量为铁。此合金为典型的α-γ相变型合金。合金在950℃以上为γ相，从高于950℃温度淬火至室温时发生γ→α相转变。在进行80%以上变形量的冷加工

时，残留的γ相几乎全变成了α相。在600℃左右回火时，又从α相中析出γ相，H_c显著升高。α相为磁性相，γ相为非磁性相。由单畴理论可解释矫顽力机制。合金的磁性对合金含钒量十分敏感。成分为50%Co，1.3%V，余量为铁的合金是典型的软磁材料，国标为1J22。合金中含钴不变，提高钒含量，则H_c上升，B_r下降。

表 14.3-8　变形永磁合金牌号和化学成分（摘自GBn291—1989）

合金牌号	化学成分/%												
	C	S ≤	P ≤	Mn	Si	Ni	Cr	Co	V	Mo	W	Ti	Fe
2J04	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	5.3~6.7	—	44.0~46.0	3.5~4.5	—	—	—	余量
2J07	≤012	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	6.5~7.5	—	—	—	余量
2J09	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	8.5~9.5	—	—	—	余量
2J10	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	9.5~10.5	—	—	—	余量
2J11	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	10.5~11.5	—	—	—	余量
2J12	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	11.5~12.5	—	—	—	余量
2J21	≤0.03	0.025	0.025	0.10~0.50	≤0.30	—	—	11.0~13.0	—	10.5~11.5	—	—	余量
2J23	≤0.03	0.025	0.025	0.10~0.50	≤0.30	—	—	11.0~13.0	—	12.5~13.5	—	—	余量
2J25	≤0.03	0.025	0.025	0.10~0.50	≤0.30	—	—	11.0~13.0	—	14.5~15.5	—	—	余量
2J27	≤0.03	0.025	0.025	0.10~0.50	≤0.30	—	—	11.0~13.0	—	16.5~17.5	—	—	余量
2J31	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	10.8~11.7	—	—	—	余量
2J32	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	11.8~12.7	—	—	—	余量
2J33	≤0.12	0.020	0.025	≤0.70	≤0.70	≤0.7	—	51.0~53.0	12.8~13.8	—	—	—	余量
2J51	≤0.03	0.030	0.030	≤0.70	≤0.50	—	—	11.0~13.0	—	—	14.0~15.0	—	余量
2J52	≤0.03	0.030	0.030	≤0.70	≤0.50	—	—	15.0~17.0	—	5.0~6.0	10.0~11.0	—	余量
2J53	≤0.08	0.030	0.030	11.5~12.5	≤0.50	3.0~4.0	—	—	—	2.5~3.5	—	—	余量
2J63	0.95~1.10	0.020	0.030	0.20~0.40	0.17~0.40	≤0.3	2.8~3.6	—	—	—	—	—	余量
2J64	0.68~0.78	0.020	0.030	0.20~0.40	0.17~0.40	≤0.3	0.3~0.5	—	—	—	5.2~6.2	—	余量
2J65	0.90~1.05	0.020	0.030	0.20~0.40	0.17~0.40	≤0.6	5.5~6.5	5.5~6.5	—	—	—	—	余量
2J67	≤0.03	0.025	0.025	0.10~0.50	≤0.30	—	—	11.0~13.0	—	16.5~17.5	—	—	余量

表 14.3-9　淬火硬化钢推荐热处理制度及磁性

牌号	推荐热处理制度	H_c/kA·m^{-1}	B_r/T	B_rH_c/kJ·m^{-3}
2J63	1）1050℃正火 2）在500~600℃预热5~15 min，然后加热到800~850℃保温10~15 min，油淬 3）在100℃沸水中时效大于5 h	4.93	0.95	4.71
2J64	1）1200~1250℃正火 2）在500~600℃预热5~15 min，然后加热到800~850℃保温5~15 min，油淬 3）在100℃沸水中时效大于5 h	4.93	1.00	4.95
2J65	1）1 150~1 200℃正火 2）在500~600℃预热5~15 min，然后加热到930~980℃保温10~5 min，油淬 3）在100℃沸水中时效大于5 h	7.96	0.85	6.79
2J67	1）在1 250℃保温15~30 min，油淬 2）在650~725℃回火，保温1~2 h，空冷	20.89	1.00	20.76

注：供货方可提供最大磁能积数据，但不作为考核依据。

除用在磁滞电机外，Fe-Co-V合金还可以做成小截面积的永磁材料及录音材料，此时使用的不是材料的磁滞特性，而是材料的永磁特性。

综上所述，对于Fe-Co-V合金的牌号有：2J4，2J7，2J9，2J10~2J12，和2J31~2J32等9种合金，成分见表14.3-8所示。其中2J4~2J12为磁滞材料，即半硬磁材料。2J31~2J32为永磁材料。

典型的制备工艺是用真空炉或非真空炉冶炼，热轧后在900~1 100℃保温，淬火，然后进行变形量大于90%的冷加工，最后在580~640℃之间回火20~60 min。对合金中含钒量的调整是获得合金最终磁性的前提和保证。这种冷轧带材具有明显的磁各向异性。一般讲，平行轧制方向的H_c要比垂直轧制方向的H_c高。冷拉丝材比冷轧带材的磁滞回线矩形比和磁滞损耗高。

铁钴钒合金的锻材的磁滞特性远低于冷变形材料。

合金成分为 45%Co，4%V，6%Ni，余量为铁的合金即美国的 P6 合金，相当于我国牌号中的 2J4。

表 14.3-10 给出冷轧带材国标推荐的热处理制度，表 14.3-11 和表 14.3-12 分别给出了铁钴钒合金的磁滞性能（2J4～2J12）和永磁性能（2J31～2J33）。

表 14.3-10　Fe－Co－V 冷轧带材推荐热处理制度

合金代号	回火温度/℃	保温时间/min	冷却制度
2J12	580～640	20～60	空冷
2J11	580～640	20～60	空冷
2J10	580～640	20～60	空冷
2J9	580～640	20～60	空冷
2J7	580～660	20～60	空冷
2J4	600～660	20～60	空冷
2J3	620～660	20～60	空冷
2J31	580～640	20～60	空冷
2J32	580～640	20～60	空冷
2J33	580～640	20～60	空冷

表 14.3-11　Fe－Co－V 合金磁滞特性

合金代号	合金磁滞性能			
	H_μ/kA·m^{-1}	B_μ/T	P_μ/kJ·m^{-3} ≥	K_μ ≥
2J12	19.9～27.9	0.8～1.1	45	0.56
2J11	15.9～20.7	0.9～1.2	35	0.57
2J10	14.4～18.4	0.9～1.2	30	0.58
2J9	8.8～11.9	0.9～1.2	22	0.59
2J7	6.4～9.5	1.0～1.3	19	0.61
2J4	4.0～5.2	1.3～1.6	15	0.62
2J3	2.2～2.8	1.4～1.7	8	0.63

注：H_μ 为最大导磁率点对应的磁场强度；B_μ 为最大导磁率点对应的磁感应强度；P_μ 为磁滞损失；K_μ 为凸起系数。

表 14.3-12　Fe－Co－V 永磁合金的永磁性能

合金牌号	丝材			带材		
	H_c /kA·m^{-1}	B_r /T	B_rH_c /kJ·m^{-3}	H_c /kA·m^{-1}	B_r /T	B_rH_c /kJ·m^{-3}
2J31	23.88	1.00	23.96	17.51	1.00	19.16
2J32	27.86	0.85	23.96	23.88	0.75	19.16
2J33	31.84	0.70	23.96	17.51	0.60	18.37

注：生产厂应提供最大磁能积 $(BH)_m$ 数据，但不作为考核依据。

4）Fe－Co－Mo 和 Fe－Co－W 系材料　在回火热处理时发生两相分解，析出的铁磁性粒子具有单畴行为而获得永磁性。根据国标规定 2J21～2J27 和 2J67 为 Fe－Co－Mo 合金，2J51 为 Fe－Co－W 合金，2J52 为 Fe－Co－Mo－W 合金，见表 14.3-8。

Fe－Co－Mo 合金成分范围是 10.5%～17.5% Mo，11%～13%Co，余量为铁。该合金具有较好的高温塑性。在 1 200℃淬火后可进行冷变形加工和机加工。在 600～700℃回火时产生两相分解，矫顽力提高。合金推荐热处理制度见表 14.3-13，磁滞性能见表 14.3-14。

Fe－Co－W 合金冷轧带材的性能较好，B_r 可达 1.4T，矫顽力为 3 kA/m。Fe－Co－W 和 Fe－Co－W－Mo 合金热处理及磁滞性能见表 14.3-15 和表 14.3-16。这两类合金与半硬磁 Fe－Co－V 合金一样，主要作为磁滞材料而使用在各种类型的磁滞电机上。

表 14.3-13　Fe－Co－Mo 合金热轧材热处理制度

合金牌号	淬火			回火		
	加热温度/℃（在保护气氛下）	保温时间/min	淬火介质	回火温度/℃	保温时间/min	冷却方式
2J21	1 200±10	15～30	油或沸水	625～700	60～120	空冷
2J23	1 200±10			625～700		
2J25	1 250±10			625～725		
2J27	1 250±10			625～725		

表 14.3-14　Fe－Co－Mo 合金热轧材磁滞性能

合金牌号	磁滞性能			
	H_μ/kA·m^{-1}	B_μ/T	P_μ/kJ·m^{-3}	K_μ
			≥	
2J21	9.6～12.8	1.0～1.3	20	0.46
2J23	14.4～17.6	1.0～1.3	30	0.48
2J25	17.6～22.4	0.9～1.2	38	0.50
2J27	24.0～28.8	0.9～1.2	47	0.45

表 14.3-15　Fe－Co－W 和 Fe－Co－W－Mo 合金的热处理制度

合金牌号	回火温度/℃	保温时间/min	冷却方式
2J51	675～750	20～60	空冷
2J52	625～720		
2J53	500～560		

表 14.3-16　Fe－Co－W 和 Fe－Co－W－Mo 合金的磁滞性能

合金牌号	磁滞性能			
	H_μ/kA·m^{-1}	B_μ/T	P_μ/kJ·m^{-3}	K_μ
			≥	
2J51	2.8～4.0	1.2～1.6	10	0.58
2J52	14.4～7.2	0.9～1.35	11	0.50
2J53	6.4～11.9	0.6～0.9	10	0.45

2.3　稀土永磁材料

稀土永磁材料是以稀土金属元素与过渡族金属之间所形成的金属间化合物为基的永磁材料。它的研究起源于 1966 年 Hoffer 和 Strnat 等人关于由稀土元素（R）和钴组成的金属间化合物的磁性测量工作。目前工业生产的稀土永磁材料可分为三类。第一类是 1:5 型 R－Co 永磁体，它是由稀土金属原子（以 R 表示）和其它金属原子（以 TM 表示）按 1:5 的比例组成的 R－Co 永磁体，它们属于第一代稀土永磁材料。单相1:5型磁体，以 $SmCo_5$、（SmPr）Co_5 为代表。其烧结商品磁体的磁能积达到 127～183 kJ/m^3（16～23 MGOe）。实验室最高性能可达227.7 kJ/m^3（28.6 MGOe）。多相 1:5 型磁体是以 1:5相为基体并含有少量 2:17 型沉淀相的稀土永磁材料。如（Ce.Sm）$(Co.Cu.Fe)_{5-6}$。第二类是 2:17 型 R－Co（或 R－TM）永磁材料，它们被称作是第二代稀土永磁材料。单相 2:17磁体由单一 2:17 型化合物组成。多相的是指以 2:17 型化

合物为基体并有少量 1:5 相沉淀构成的永磁体。得到工业应用的则是后者。这种多相磁体又有低矫顽力和高矫顽力之分。低矫顽力磁体的$_JH_c$约为 398 ~ 447 kA/m（5 ~ 6 kOe），高矫顽力磁体的$_JH_c$达 1 194 ~ 2 388 kA/m（15 ~ 30 kOe）。烧结商品 2:17 型磁体的磁能积一般为 119 ~ 239 kJ/m^3（15 ~ 30 MGOe），实验室最佳值为 263 kJ/m^3（33 MGOe）。第三代稀土永磁材料是 R - Fe - B 系永磁体，即所谓第三代稀土永磁材料。它由主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和少量的富钕相、少量的富硼相组成。烧结商品 Nd - Fe - B 系永磁的磁能积为 215 ~ 398 kJ/m^3（27 ~ 50 MGOe），日本最近已有磁能积超过 414 kJ/m^3（52 MGOe）的产品问世。最近报道，实验室获得的最高值已达 460 kJ/m^3（57.8 MGOe）。从生产制作方法上该磁体主要有烧结法和黏结法之分。黏结稀土永磁体在制作及应用方面具有许多优点，但必须以牺牲其磁性能为代价。目前 75%的产品为烧结法生产，25%的产品则由黏结法制备。

2.3.1 烧结稀土永磁材料

（1）烧结稀土永磁体的制备工艺

这种制备法的工艺流程示于图 14.3-12。所用合金可用熔炼法，也可用还原扩散法。还原扩散法是将金属粉、稀土氧化物粉和钙粒放在一起，用钙还原稀土氧化物变成纯稀土金属，再通过稀土金属与钴、铁原子的互扩散直接得到稀土永磁粉末，以制取 $SmCo_5$ 为例，其反应平衡式可写为：

$$5Co + \frac{1}{2}Sm_2O_3 + \frac{3}{2}Ca \Longleftrightarrow SmCo_5 + \frac{3}{2}CaO$$

由于这种方法用稀土氧化物作原材料，节省了工艺环节，降低了成本。

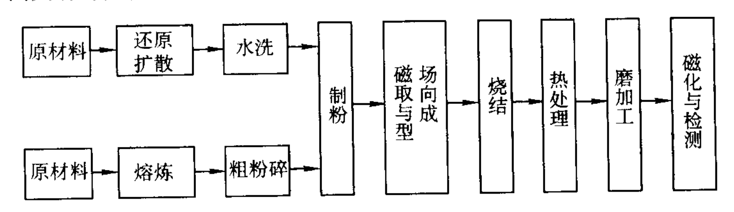


图 14.3-12 制备烧结稀土永磁体的工艺流程

合金真空冶炼后一般要以较快的速度冷却，近年来发展起来的类似于后面讲到的制备黏结 Nd - Fe - B 磁粉溶体快淬法的速凝技术，对制备高性能烧结 Nd - Fe - B 起着至关重要的作用。由速凝技术制出的速凝片通过氢爆方法制成粗粉。这种方法不仅对防止氧化有益，而且大大提高了气流磨的效率。

制粉通常采用球磨或气流磨，应在保护性介质中进行。制成的粉末应为单晶体，尺寸均匀，呈球形，表面光滑缺陷少。Sm - Co 粉末尺寸平均为 5 ~ 10 μm，Nd - Fe - B 粉末尺寸约为 3 ~ 5 μm。

为制造各向异性磁体，在 1 200 ~ 2 400 kA/m（15 ~ 30 kOe）的磁场中使 *C* 轴沿磁场方向取向，然后以 0.2 ~ 0.5 GPa 的压力压制。压制方式主要有压力与磁场方向平行的平行模压，与磁场方向垂直的垂直模压及取向后进行等静压。从减少破坏取向度的角度看，垂直模压效果优于平行模压，而采用磁场取向后等静压的效果更佳。

烧结是实现磁体致密化的重要手段。通常压坯相对密度 ρ 仅为 60% ~ 70%，烧结后 $\rho \geqslant 95\%$。稀土永磁体的理论磁能积可表示为：

$$(BH)_m = \frac{1}{4}\rho^2 A^2 J_s^2$$

可见 ρ 值增加将大大改善磁性能。此外还可提高磁体的机械强度。

烧结及热处理需在氩气的保护下进行，它们的工艺参数根据合金的类型及具体条件而定。烧结后的热处理将明显改善磁体的矫顽力，从而使 $(BH)_m$ 有相应的提高。

必须指出，在磁体整个制作过程中，尽量减少合金的氧化是获得高性能磁体的一个控制性因素。目前为制作高性能烧结稀土永磁体多用所谓“低氧”工艺来实现。

表 14.3-17 列举了几种典型稀土永磁产品的磁性能并给出了磁感及矫顽力温度系数。其数据取自国标 GB/T 4180—2000 和 GB/T 13560—2000。

（2）1:5 型稀土钴永磁材料

这类材料可分为单相的 RCo_5 磁体，如 $SmCo_5$、$PrCo_5$、(SmPr) Co_5、$MMCo_5$、(SmMM) Co_5、(SmHR) Co_5 及多相的沉淀硬化 R (CoCuFe)$_5$、Ce (CoCuFe)$_5$。下面简要介绍其中几种主要的工业用材料。

表 14.3-17 几种典型烧结稀土永磁材料的磁性能

材料		B_r	$_BH_C$	$_JH_c$	$(BH)_{max}$	密度 d	磁感温度系数 α	矫顽力温度系数 β
		T	kA·m^{-1}	kA·m^{-1}	kJ·m^{-3}	g·cm^{-3}	10^{-2}K^{-1}	10^{-2}K^{-1}
Ce(Co、Cu、Fe)$_5$	XGS80/36	≥0.60	≥320	≥360	65 ~ 90	7.8	-0.09	—
$MMCo_5$	XGS100/80	≥0.65	≥500	≥800	80 ~ 120	—	—	—
$SmCo_5$	XGS135/96	≥0.77	≥590	≥960	120 ~ 150	8.2	-0.05	-0.3
(Sm、Pr) Co_5	XGS165/80	≥0.90	≥640	≥800	150 ~ 180	8.2	-0.03	-0.3
	XGS135/120	≥0.77	≥590	≥1 200	120 ~ 150	8.2	-0.05	-0.3
	XGS135/160	≥0.77	≥590	≥1 600	120 ~ 150			
	XGS165/120	≥0.88	≥640	≥1 200	150 ~ 180			
$SmCo_5$ 或(Sm、Pr)Co_5	XGS165/145	≥0.88	≥640	≥1 450	150 ~ 180	8.2	-0.05	-0.3

续表 14.3-17

材料		B_r	${}_BH_C$	${}_JH_c$	$(BH)_{max}$	密度 d	磁感温度系数 α	矫顽力温度系数 β
		T	kA·m⁻¹	kA·m⁻¹	kJ·m⁻³	g·cm⁻³	10⁻²K⁻¹	10⁻²K⁻¹
	XGS180/50	≥0.95	≥440	≥500	165 ~ 195			
	XGS185/170	≥0.97	≥630	≥700	170 ~ 200			
	XGS195/40	≥0.98	≥380	≥400	180 ~ 210			
	XGS195/90	≥1.00	≥680	≥900	180 ~ 210			
$Sm_2(Co、Cu、Fe、Zr)_{17}$	XGS205/45	≥1.00	≥420	≥450	190 ~ 220	8.4	-0.03	-0.3
	XGS205/70	≥1.05	≥560	≥700	190 ~ 220			
	XGS235/45	≥1.07	≥440	≥450	220 ~ 250			
	XGS205/120	≥1.00	≥650	≥1 200	190 ~ 220			
	XGS205/160	≥1.00	≥650	≥1 600	190 ~ 220			
	NdFeB 380/80	≥1.38	≥677	≥800	366 ~ 398			
	NdFeB 350/96	≥1.33	≥756	≥960	335 ~ 366			
	NdFeB 320/96	≥1.27	≥876	≥960	302 ~ 335			
	NdFeB 300/96	≥1.23	≥860	≥960	287 ~ 320 *			
	NdFeB 280/96	≥1.18	≥860	≥960	263 ~ 295			
	NdFeB 260/96	≥1.14	≥836	≥960	247 ~ 279			
	NdFeB 240/96	≥1.08	≥796	≥960	223 ~ 255			
	NdFeB 320/110	≥1.27	≥910	≥1 100	302 ~ 335			
	NdFeB 300/110	≥1.23	≥876	≥1 100	287 ~ 320			
	NdFeB 280/110	≥1.18	≥860	≥1 100	263 ~ 295			
	NdFeB 300/135	≥1.23	≥890	≥1 350	287 ~ 318 *			
Nd - Fe - B	NdFeB 280/135	≥1.18	≥876	≥1 350	263 ~ 295	7.45	-0.12	-0.6
	NdFeB 260/135	≥1.14	≥844	≥1 350	247 ~ 279			
	NdFeB 240/135	≥1.08	≥812	≥1 350	223 ~ 255			
	NdFeB 280/160	≥1.18	≥876	≥1 600	263 ~ 295			
	NdFeB 260/160	≥1.14	≥836	≥1 600	247 ~ 279			
	NdFeB 240/160	≥1.08	≥796	≥1 600	223 ~ 235			
	NdFeB 220/160	≥1.05	≥756	≥1 600	207 ~ 239			
	NdFeB 240/200	≥1.08	≥756	≥2 000	223 ~ 255			
	NdFeB 220/200	≥1.05	≥756	≥2 000	207 ~ 239			
	NdFeB 210/200	≥1.02	≥732	≥2 000	191 ~ 223			
	NdFeB 240/240	≥1.08	≥756	≥2 400	223 ~ 255			
	NdFeB 220/240	≥1.06	≥756	≥2 400	207 ~ 239			

1）$SmCo_5$ 永磁材料　在 RCo_5 型磁体中，$SmCo_5$ 化合物具有最高的磁晶各向异性，很高的饱和磁极化强度（J_s = 1.14 T）和居里温度（T_c = 740℃）。因此，在开发 RCo_5 磁体时成为最富竞争力的首选材料。1969 年 Das 采用单一合金粉末固相烧结技术制成了（$(BH)_m$ = 127.4 ~ 159.2 kJ/m³（16 ~ 20 MGOe）的 $SmCo_5$ 磁体。随后，1970 年 Benz 和 Mertin 采用基相合金（$SmCo_5$）和烧结剂（60*wt*%Sm + 40*wt*%Co）混合粉末的液相烧结法制备了性能相近的同类磁体，解决了磁体制作工艺上的关键难题，为工业生产烧结磁体开辟了道路。

一系列的工作表明，无论固相烧结，还是液相烧结，合金磁体中的含钐量必须是超化学计量的。图 14.3-13 示出了在扣除氧消耗的那部分钐后，烧结磁体的钐含量和磁性能的关系。可以看到，当钐从亚化学计量成分改变到超化学计量成分时，磁能积和矫顽力都明显增加。当 Sm 含量控制在 $SmCo_5$ 与 Sm_2Co_7 边界（16.8%Sm，摩尔分数）时出现矫顽力和磁能积的峰值。

烧结温度对磁性能的影响示于图 14.3-14。通常在烧结温度下保温 1 h 后，要进行后烧热处理（图 14.3-15）。即以缓慢的速度 V_1 冷至后烧结温度 $T_后$（850 ~ 900℃）并保温一定时间 $\tau_后$（≥1 h），然后以 V_2 的冷速快冷到室温。

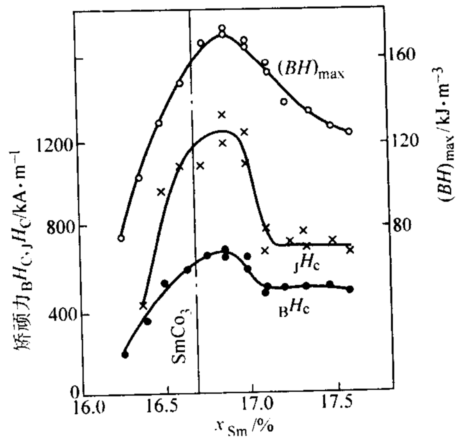


图 14.3-13 $SmCo_5$ 磁体的 Sm 含量与磁性能的关系

后烧热处理对 B_r 的影响不大，而对矫顽力则产生重大影响，从而使 $(BH)_m$ 发生一定的改变。表 14.3-18 给出了某些后烧热处理参数对成分（质量分数）为 37.2% Sm，62.8%合金磁性能的影响。可见，这种合金在 1120℃烧结 1 h，以 0.7℃/min 的速度冷却至 900℃，保温 10 h，然后以 150℃/min 的速度冷却至室温的处理后获得了较好的性能。在实验室中采用类似的工艺曾制取烧结型高性能 $SmCo_5$ 磁体，B_r = 1.0 T（10.0 kG），$_JH_c$ = 3 024.8 kA/m（38.0 kOe），$(BH)_m$ = 195.8 kJ/m^3（24.6 MGOe）。

应当指出，$SmCo_5$ 磁体在 750℃左右回火或缓冷导致矫顽力大幅度降低，这就说明了在 $T_后$ 保温后快冷的原因。对“750℃回火的效应”尚无一致看法。较为普遍的看法是 $SmCo_5$ 产生了共析分解。另外还有形成第二相，产生 Spinodal 分解及形成不均匀固溶体等解释。总之可以认为，在 750℃附近的回火或缓冷，使 $SmCo_5$ 合金中产生某些磁晶各向异性较低的相或区域，从而引起矫顽力的降低。

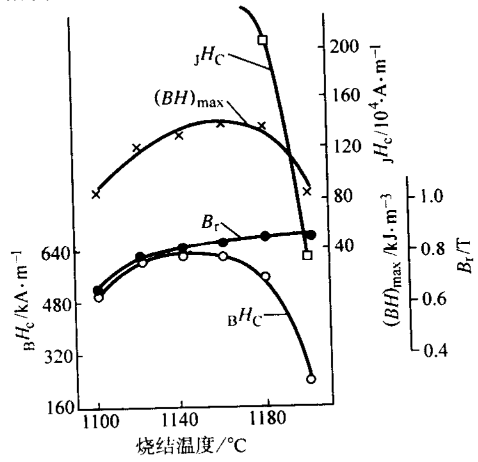


图 14.3-14 烧结温度对 $SmCo_5$ 合金磁性能的影响

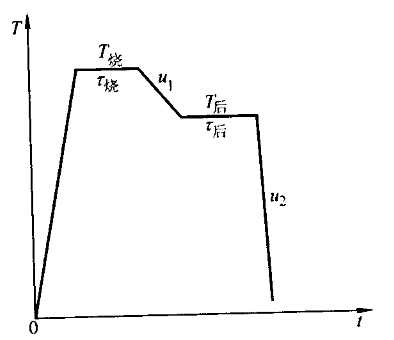


图 14.3-15 $SmCo_5$ 合金烧结与热处理工艺示意图

表 14.3-18 烧结及热处理工艺参数对 $SmCo_5$ 磁性能的影响

合金成分（质量分数）/%		烧结和热处理工艺	磁性能							
			B_r		$_BH_c$		$_JH_c$		$(BH)_m$	
Sm	Co		T	kG	kA/m	kOe	kA/m	kOe	kJ/m^3	MGOe
37.2	62.8	1 120℃，1h，以 150℃/min 的速度冷至室温	0.94	9.4	374.1	4.7	636.8	8	91.5	11.5
37.2	62.8	1 120℃，1 h，以 0.7℃/min 的速度冷至 900℃，以 150℃/min 的速度冷至室温	0.93	9.3	557.2	7.0	1 273.6	16	127.4	16.0
37.2	62.8	1 120℃，1 h，以 0.7℃/min 的速度冷至 900℃，处理 10 h，以 150℃/min 的速度冷至室温	0.95	9.5	636.8	8.0	1 592	20	163.2	20.5
37.2	62.8	1 120℃，1 h，以 0.7℃/min 的速度冷至 900℃，以 50℃/min 的速度冷至室温	0.96	9.6	533.3	6.7	1 194	15	123.4	15.5
37.2	62.8	1 120℃，1 h，以 3℃/min 的速度冷至 900℃，以 150℃/min 的速度冷至室温	0.94	9.4	517.4	6.5	1 114.4	14	119.4	15.0

大量的实验结果表明，$SmCo_5$ 的矫顽力无法用单畴理论加以解释，而认为是由反向畴的形核和局部的畴壁钉扎所控制。大多数人的看法是，反向畴的形核与长大是控制这种磁体矫顽力的决定性的因素。

2）(Sm, Pr)Co_5 永磁材料　$PrCo_5$ 的 J_s 为 1.25 T，在 RCo_5 化合物中是最高的，另外其储量亦颇丰。但因制作工艺条件要求苛刻而未能在工业上生产和应用。用镨取代部分钐有可能制成既具有高矫顽力，而且 B_r 和 $(BH)_m$ 也优于 $SmCo_5$ 的$(Sm_{1-x}Pr_x)Co_5$ 磁体。

实验表明，为获得优异的永磁性能，磁体中钐、镨的比例通常控制在 x = 0.5 ~ 0.76 的范围。对基相成分为（$Sm_{0.5}$ $Pr_{0.5}$）Co_5、烧结剂为 60*wt*%Sm，40*wt*%Co 的烧结磁体的研究表

明，当混合成分为 w (Sm + Pr) = 37%，w(Co)为63%时获得了最佳磁性能（图 14.3-16)。利用等静压和液相烧结技术制备的 $(Sm_{0.5}Pr_{0.5})Co_5$ 磁体，$(BH)_m$ 可达 199 kJ/m³（25 MGOe)。

获得高性能(Sm, Pr)Co_5 烧结磁体的烧结温度控制范围一般比 $SmCo_5$ 要窄，镨含量越高，这种倾向越明显。图 14.3-17 示出了烧结温度对成分（质量分数）为 21.3%Pr，15.8%Sm，62.9%Co 的（Sm，Pr）Co_5 合金退磁曲线的影响。当烧结温度稍有变动时，退磁曲线便出现很大的变化。当在1 120℃烧结 1 h 时，B_r = 1.026 T（10.26 kG)，$_BH_c$ = 806.3 kA/m (10.13 kOe)，$_JH_c$ = 1 353.2 kA/m (17.0 kOe)，$(BH)_m$ = 207 kJ/m³（26 MGOe)，而在 1 104℃烧结 1 h，磁体的上述四个参数则低得多。

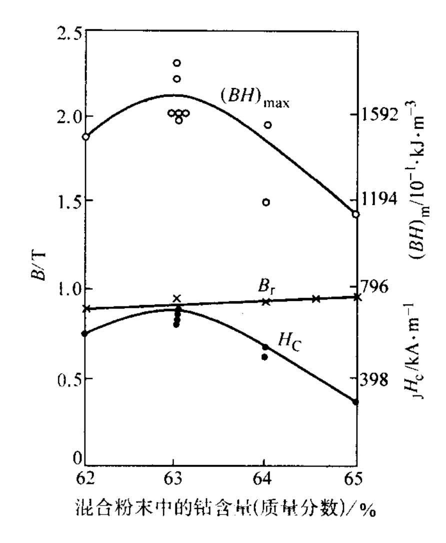


图 14.3-16　混合粉末中的钴含量对（$Sm_{0.5}Pr_{0.5}$）Co_5 合金磁性能的影响

3）(Sm，HR) Co_5 永磁材料　$SmCo_5$ 磁体的磁感温度系数 $\alpha_{B\,20-100℃} = -0.04\times10^{-2}$/℃，完全可满足一般的使用要求。但在某些特殊应用领域，则要求使用温度系数更低的磁体。图 14.3-18 示出了某些 RCo_5 合金磁化强度随温度的变化。$LRCo_5$ 具有负的温度系数，$HRCo_5$ 在一定温度范围具有正的温度系数，因此两者具有一定的温度补偿作用，用部分 HR 取代钐可制成低温度系数的(Sm，HR)Co_5 磁体。但以牺牲某些磁性为代价。

制备具有低温度系数的(Sm，HR)Co_5 磁体时，选择哪种重稀土元素取代钐，还是用两种以上的重稀土元素取代钐以及取代量的多少，则需要根据具体要求而定。因为不同的 $HRCo_5$ 化合物保持正温度系数的上限不同，不同温度下磁化强度的变化率各异，有时还要考虑给矫顽力带来的影响。一般常以钆取代部分钐来制作(Sm, Gd)Co_5 磁体。其可能的原因是 $GdCo_5$ 具有正温度系数的温度上限较高，磁晶各向异性大以及 Gd 相对便宜一些。

在研究工作中使用不同的元素制备了多种（Sm，HR）Co_5 磁体，现将部分结果示于表 14.3-19。

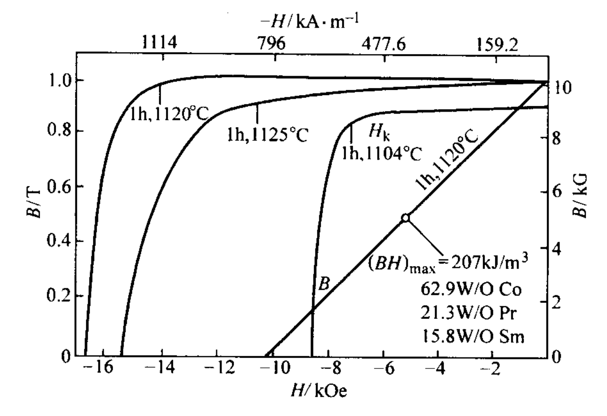


图 14.3-17　烧结温度对(Sm, Pr)Co_5 合金退磁曲线的影响

成分（质量分数)：Pr = 21.3%，Sm = 15.8%，Co = 62.9%

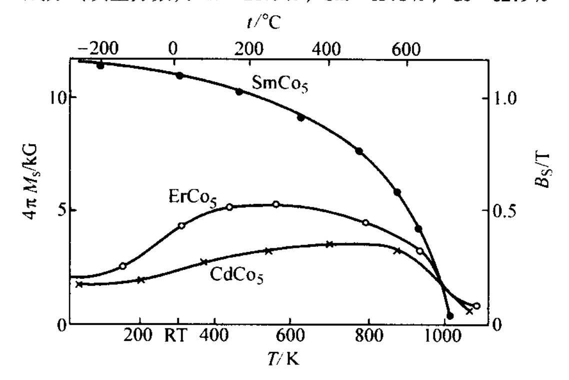


图 14.3-18　RCo_5 化合物（R = Sm，Er，Ga）的饱和磁化强度随温度的变化

表 14.3-19　某些(Sm, HR)Co_5 磁体的磁性能和温度系数 α_B

稀土含量	温度范围/℃	α_B /$10^{-2}K^{-1}$	B_r		$_BH_c$		$_JH_c$		$(BH)_m$	
			T	kG	kA/m	kOe	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe
0.24Gd	-40 ~ 100	-0.018	0.725	7.25	565.2	7.10	> 1 990	> 25.0	102.7	12.9
0.40Gd	-40 ~ 100	-0.004	0.63	6.30	501.5	6.30	> 1 990	> 25.0	78.8	9.9
0.2Gd	77 ~ 127	-0.000 3	0.805	8.05	477.6	6.00	—	—	104.3	13.1
0.2Dy	77 ~ 127	-0.000 3	0.805	8.05	477.6	6.00	—	—	104.3	13.1
0.40Er	20 ~ 50	~0.000	0.71	7.10	469.6	5.90	—	—	87.6	11.0
0.10Ho	-40 ~ 100	-0.026	0.773	7.73	594.6	7.47	> 1 990	> 25.0	117.0	14.7
0.20Ho	-40 ~ 100	~0.000	0.712	7.12	546.9	6.87	> 1 990	> 25.0	98.7	2

4）Ce(Co, Cu, Fe)$_5$ 永磁材料　这种磁体的出现始于 1968 年 Nesbjtt 的工作，他发现R(Co, Cu)$_5$ 可用沉淀硬化获得高矫顽力。用铁部分取代钴并适当降低铜含量，在保持$_JH_c$ 的同时还可使磁化强度增加。在此基础上开发出了 Sm(Co, Cu, Fe)$_5$，Ce(Co, Cu, Fe)$_5$和 CeSm(Co, Cu, Fe)$_5$。从经济及资源的考虑，只有Ce(Co, Cu, Fe)$_5$ 发展成了工业材料。

Ce(Co, Cu, Fe)$_5$合金中 Ce/(Co + Cu + Fe) 通常在5 ~ 5.6之间变动，铁含量约为 0.5 ~ 0.7。图 14.3-19 示出了铜含量对 $CeCo_{4.5-x}Cu_xFe_{0.5}$ 合金磁性能的影响。不难发现，随着铜含量增加，矫顽力明显增高，而 B_r 却有一定程度的下降，$(BH)_m$ 在 x = 0.9 附近出现峰值。

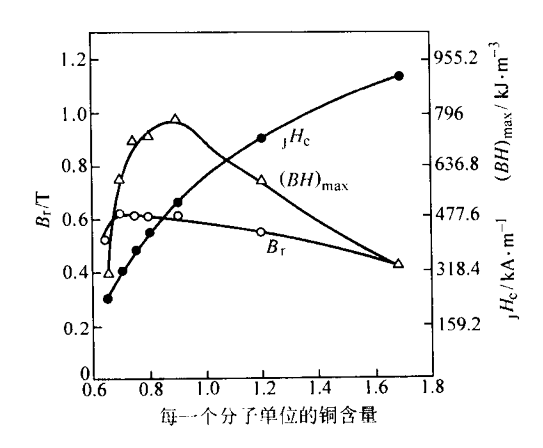


图 14.3-19　Cu 含量（x）对 $CeCo_{4.5-x}Cu_xFe_{0.5}$ 磁性能的影响

这种材料可用烧结法制备，在 1 100℃烧结后快冷至室温。铸造材料也需经 1 100℃左右淬火。但两者都需经 400℃左右的温度下回火以提高矫顽力。图 14.3-20 示出了热处理对 $Ce(Co,Cu,Fe)_5$ 合金磁性能的影响。在 1 000 ~ 1 100℃淬火后，$_JH_c$ 仅为 119.4 kA/m（1.5 kOe）。而经 400℃回火4 h可提高到 716.4 kA/m（9.0 kOe）。透射电子显微镜实验表明，这种合金是通过第二相沉淀（Ce_2Cu_7）而具有硬磁性的，畴壁钉扎在沉淀区是产生矫顽力最可能的机制。

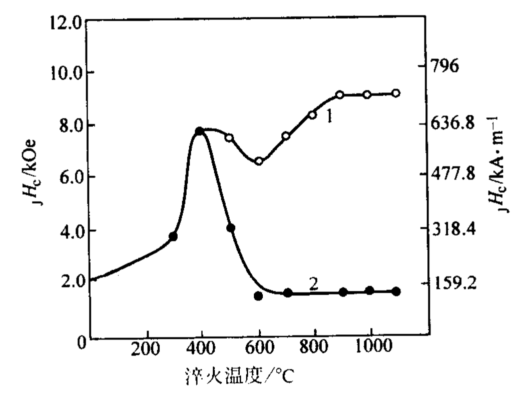


图 14.3-20　热处理对铸态 $CeCo_{3.5}Cu_{1.0}Fe_{0.5}$ 合金 iHC 的影响

1—淬火 + 400 回火 4 h；2—淬火态

（3）2:17 型稀土钴永磁材料

Sm_2Co_{17} 化合物 J_s = 1.25 T（12.5 kG），T_c = 926℃，而且具有易 C 轴，在 R_2Co_{17} 中是惟一有可能发展成理想永磁体的材料。用铁部分取代钴可使其饱和值进一步提高。在此基础上，通过添加其它金属终于获得了高性能的 2:17 型磁体。其一是在 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 中加入锰、铬而制成了单相的2:17型磁体，当成分为 $Sm(Co_{0.8}Fe_{0.14}Mn_{0.04}Cr_{0.02})_{17}$ 时，合金磁体的磁性能为 B_r = 1.10 T（11.0 kG），$_JH_c$ = 579 kA/m（7.5 kOe），$(BH)_m$ = 238.8 kJ/m^3（30 MGOe）。然而这种材料温度特性差，制作工艺难于控制，因而未能获得工业应用。其二是在 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 中加入铜或铜和其它金属 M(M = Zr, Ti, Hf, Ni) 而制成 $Sm_2(Co,Cu,Fe,M)_{17}$ 沉淀硬化型 2:17 永磁体。1977 年 Ojima 等人首先通过加入锆而使 $Sm_2(Co,Cu,Fe,M)_{17}$ 磁体的性能大大改善。1981 年 Mishra 等人在成分为 $Sm(Co_{0.65}Fe_{0.28}Cu_{0.05}Zr_{0.02})_{7.67}$ 的合金中获得了 B_r = 1.2 T(12 kG)，$_JH_c$ = 1 034.8 kA/m，$(BH)_m$ = 262.7 kJ/m^3(33 MGOe) 的磁性能。鉴于含锆磁体磁性能高，温度稳定性极好，可通过调整锆及其它元素含量制取低矫顽力、高矫顽力、超高矫顽力磁体，最近又研制出高温（~500℃）用永磁体，故得到工业上广泛应用。

1）Sm – Co – Cu – Fe – Zr 系 2:17 型永磁材料　这种合金一般可表示为 $Sm(Co_{1-u-v-w}Cu_uFe_vZr_w)_z$，其中 z 表示（Co + Cu + Fe + Zr）与 Sm 的原子数之比，处于 7.0 ~ 8.3 之间，u = 0.05 ~ 0.08，v = 0.15 ~ 0.30，w = 0.01 ~ 0.03。

在诸多合金元素中，锆是一个关键性的添加元素。它对合金性能及合金中各组元的含量有重要影响。图 14.3-21 示出了锆含量对成分为 25.5Sm – Co – 6Cu – 15Fe（质量百分数）含量 $_JH_c$ 及 $H_k/_JH_c$ 的影响。在一定的锆含量范围内，随锆含量的增加矫顽力明显增加。退磁曲线的方形度 $H_k/_JH_c$ 也有重大改善。同时，为了获得高矫顽力，高磁能积的 2:17 型磁体，在添加锆后还必须对其他成分进行调整。在提高锆含量时应适当降低钐含量和铜含量，提高铁含量。图 14.3-22 示出了锆含量不同时 $(BH)_m$ 与铜、铁含量的关系。可见，随锆的增加，合金成分只有向高铁低铜方向偏移才有可能获得更高的 $(BH)_m$ 的 2:17 型永磁体。

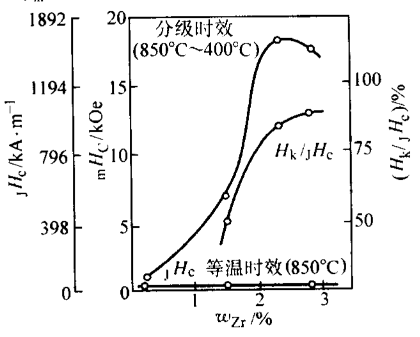


图 14.3-21　成分为 25.5Sm – Co – 6Cu – 15Fe – Zr 合金的 $_JH_c$，$H_k/_JH_c$ 与锆含量的关系

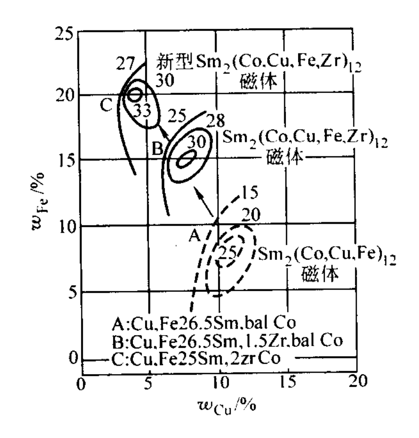


图 14.3-22　2:17 型永磁体的 $(BH)_m$ 与 Cu、Fe 含量的关系

A—26.5Sm – Co – Cu – Fe 合金；B—25.5Sm – Co – Cu – Fe – 1.5Zr 合金；C—25.5Sm – Co – Cu – Fe – 2.0Zr 合金

含 Zr2:17 型永磁体烧结后的热处理比较复杂，现将 Sm(Co, Cu, Fe, Zr)$_z$（z = 7.0 ~ 8.5）合金的烧结与热处理工艺示于图 14.3-23，图中下半部还示出了合金的磁滞回线在热处理过程中的变化。

合金的烧结温度 $t_{烧}$ 一般介于 1 130 ~ 1 175℃之间，烧结时间约为 1 ~ 2 h。通常采用固相烧结，也可采用加入液相添加剂的液相烧结。

固溶处理温度 $t_{固}$ 一般介于 1 190 ~ 1 220℃之间，固溶时间约为 0.5 ~ 10 h。固溶处理的目的是要得到均匀一致的单相固溶体。据报道，在 Sm – Co 系中加入铜和铁后，在高温下 2:17 相区向富钐侧扩张，在较高铜较低铁时 2:17 相区内存在三种晶体结构，即 Th_2Ni_{17}、$TbCu_7$ 和 Th_2Zn_{17}。一般在富钐的高温区存在 $TbCu_7$ 结构。只有在此相区固溶处理才能获

得高矫顽力。在加入锆后该区向高铁低铜方向移动。图14.3-24为Sm－Co－7.0%Cu－22.0%Fe－2.0%Zr（摩尔分数）合金的纵截面相图。锆的加入使2:17相区向富钐和富钴两侧扩张，同时在1 000℃以上出现Th_2Ni_{17}型结构区、Th_2Ni_{17}＋$TbCu_7$型结构区及$TbCu_7$型结构区。含11.0%～13.0%Sm（摩尔分数）的合金经适当的固溶处理可获得$TbCu_7$型结构。

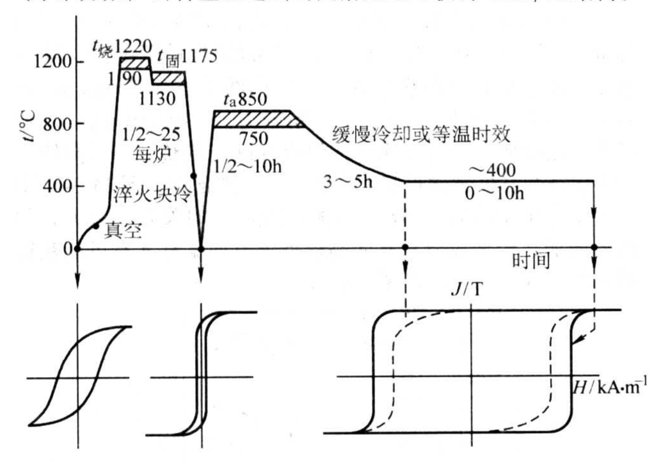


图14.3-23 Sm（Co、Cu、Fe、Zr）$_z$（z＝7.0～8.5）合金的烧结及热处理工艺示意图

正如图14.3-23所示，固溶处理后合金需快冷或淬火。然后进行等温时效，时效温度t_a一般为750～850℃，时间随锆含量而异，锆含量越高所需时间越长。

等温时效后可采用控速冷却或分级时效的热处理。图14.3-25示出了等温时效和分级时效对成分为25.5Sm－Co－6Cu－15Fe－Zr（质量分数）合金矫顽力的影响。可见等温时效后的分级时效对提高合金矫顽力起着十分重要的作用。

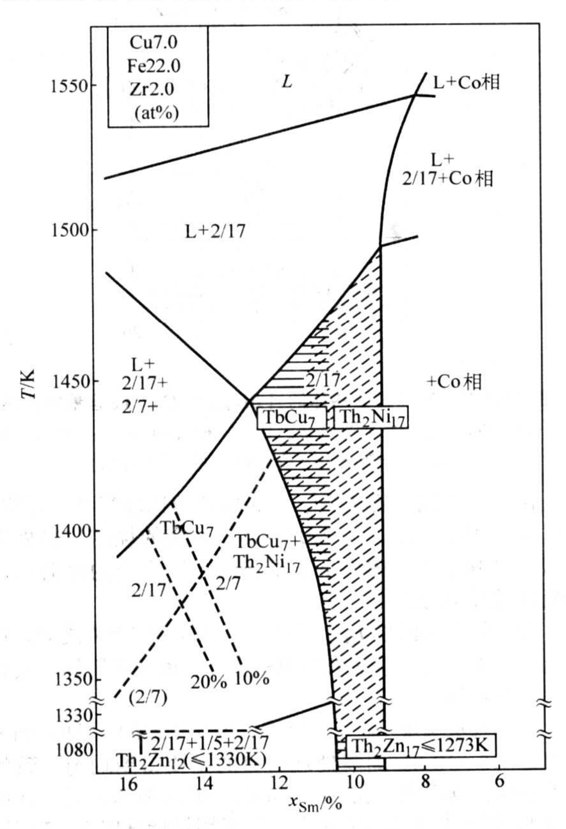


图14.3-24 Sm－Co－22Fe－7Cu－2Zr（摩尔分数）合金纵截面相图

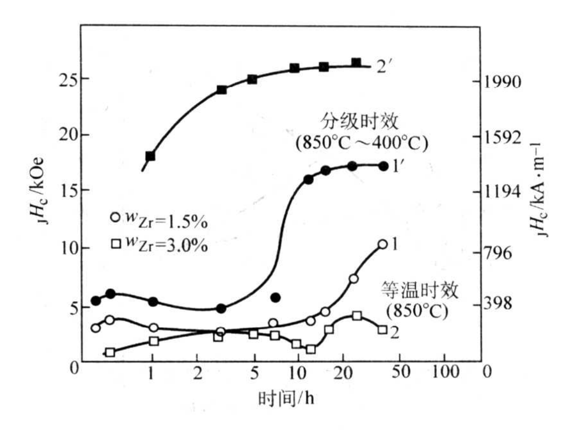
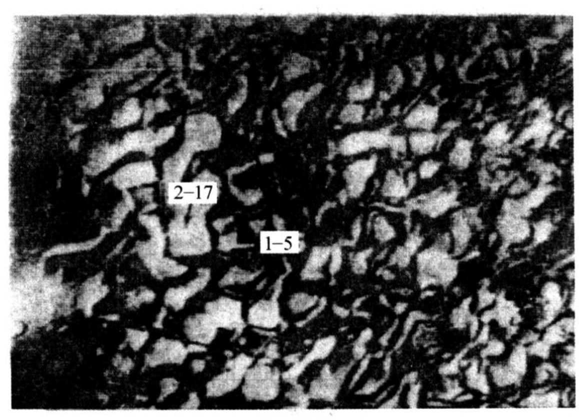
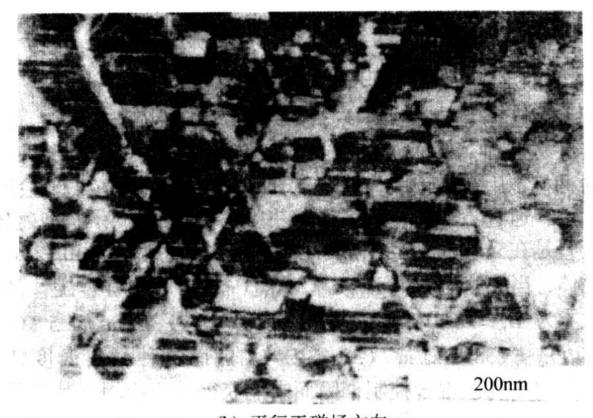


图14.3-25 时效方式和第一级等温时效时间对25.5Sm－Co－6Cu－15Fe－Zr（质量分数）合金矫顽力的影响

合金热处理后的透射电镜照片示于图14.3-26。合金中的主相为2:17相，它形成了一种主相被1:5相包围的胞状结构。这种结构是在800℃左右等温时效时形成的，以后的分级时效或控速冷却处理的作用在于扩大两相间的成分差，从而扩大两相的畴壁能差（2:17相的畴壁能为3.8 J/m³，1:5相为0.75 J/m³）。合金的矫顽力由畴壁的钉扎所控制。



(a) 垂直于磁场方向



(b) 平行于磁场方向

图14.3-26 Sm(Co,Cu,Fe,Zr)合金的透射电镜照片

2）(SmHR)(Co,Cu,Fe,Zr)$_z$系2:17型永磁材料　与低温度系数1:5型稀土永磁材料的原理相同，用重稀土HR部分取代Sm(Co,Cu,Fe,Zr)$_z$合金中的钐可以制备低温度系数的2:17型永磁材料，即(SmHR)(Co,Cu,Fe,Zr)$_z$。当然，随着这种取代量的增加，在改善温度系数的同时将会导致B_r以及$(BH)_m$的下降。

表 14.3-20　某些(Sm, HR)(Co, Cu, Fe, Zr)$_z$ 合金的 α_B 及磁性能

合金成分	平均温度系数 $\alpha_B/10^{-2}K^{-1}$	B_r		$_BH_c$		$_JH_c$		$(BH)_m$	
		T	kG	kA/m	kOe	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe
$Sm_{1.6}Er_{0.4}Co_{10}Cu_{1.5}Fe_{3.2}Zr_{0.2}$	(50～100℃) -0.006 (-50～100℃) -0.018	0.99	9.9	—	—	461.6	5.8	179.8	22.6
$Sm_{1.6}Er_{0.8}Co_{10}Cu_{1.5}Fe_{3.2}Zr_{0.2}$	(50～100℃) 0.000 (20～80℃) -0.002	0.94	9.4	—	—	413.9	5.2	143.2	18.0
$Sm_{0.75}Gd_{0.25}(Co, Cu, Fe, Zr)_{7.4}$	(25～100℃) -0.008 (25～200℃) -0.019	0.92～0.98	9.2～9.8	68～720	8.6～9.1	1 200～1 360	15.2～17.1	161～175	20.3～22.3
$Sm_{0.6}Gd_{0.4}(Co, Cu, Fe, Zr)_{7.4}$	(25～100℃) -0.005 (25～200℃) -0.013	0.85～0.87	8.5～8.7	600～635	7.6～8.0	1 580	20.0	135～143	17.0～19.0
$Sm_{0.8}Gd_{0.125}Dy_{0.075}(Co_{0.68}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Zr_{0.03})_{7.22}$	(20～200℃) -0.026	0.94	9.4	724.4	9.1	2 109.4	26.5	171.9	21.6
$Sm_{0.6}Gd_{0.25}Dy_{0.015}(Co_{0.68}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Zr_{0.03})_{7.22}$	(20～200℃) -0.009 8	0.91	9.1	672.6	8.5	1 834.8	20.1	155.2	19.5

在研制这种材料时所用的重稀土有 Er，Gd，Ho，Gd + Dy，Gd + Er 等。研究表明，对低矫顽力合金而言，似乎用铒部分取代钐的效果较好。而对于高矫顽力合金看来可采用适量的钆或钆和镝来取代。应当指出，由于 2∶17 型磁体组成元素较多且有一定的偏差范围，再加上测定 α_B 的温度范围也不尽相同，因此在评价重稀土对该类磁体的磁性能及温度系数的作用时，需要全面地加以分析。表 14.3-20 给出了某些低温度系数 2∶17 合金的研究结果，以供参考。

(4) 稀土 - 铁 - 硼永磁材料

1983 年 Sagawa 和 Croat 等人分别用烧结法和快淬法成功地制成了 Nd - Fe - B 磁体，由于这种磁体不含昂贵的金属钴，而且具有创记录的永磁性能，因此很快地投入了工业生产，成为极重要的永磁材料。但是为了生产各向异性磁体，快淬材料必须经过热变形，因此各向异性 Nd - Fe - B 主要还是靠粉末冶金工艺制备的烧结永磁磁体。为了提高矫顽力，改善温度稳定性，人们通过合金化的方法制备了成分各异的多种磁体，主要有Nd - Fe - Co - B，Nd - Fe - Al - B，Nd - Fe - Nb - B，Nd - Fe - Ga - B，(Nd, Dy) - Fe - B，(Nd, Dy) - Fe - Al - B，(Nd, Dy) - Fe - Co - B，(Nd, Dy) - Fe - Co - Nd - B，(Nd, Dy) - Fe - Co - Ga - B 等永磁材料。另外，为了充分利用稀土资源，降低原材料成本，也制备了 Pr - Fe - B，Di(富 Pr，Nd 混合稀土) - Fe - B，(Nd, Mm) - Fe - B，Mm - Fe - B 等永磁材料，下面简要介绍得到广泛应用的稀土 - 铁 - 硼系永磁材料。为了叙述方便，将其分为以 Nd - Fe - B 为基的永磁材料和以（Nd，Dy）- Fe - B 为基的永磁材料。

1) 以 Nd - Fe - B 为基的永磁材料　三元 Nd - Fe - B 永磁材料的成分与 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的成分有所不同。实验结果表明，以成分为 $Nd_2Fe_{14}B$ 化学计量成分制成的永磁体，其永磁性能相当低，只有永磁体中硼，特别是钕的含量高于 $Nd_2Fe_{14}B$ 时，才能获得良好的永磁性能。图 14.3-27 示出了钕含量对 $Nd_xFe_{92-x}B_8$ 烧结永磁材料 B_r 和 $_JH_c$ 的影响。可以看出，当钕含量（摩尔分数）在 14%～15%时，B_r 出现峰值。钕含量过高，形成过多的非磁性的富钕相；钕含量过低，则富钕相太少，使烧结时磁体收缩量少，都会导致 B_r 值不高。另外，随钕含量增加，矫顽力增加，特别是在低钕侧矫顽力增加十分显著。矫顽力随钕含量的增加而提高的现象，可由此时有足够数量的富钕相沿 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶界分布来解释。由此看来，合金的矫顽力可以通过调整钕含量来加以控制。

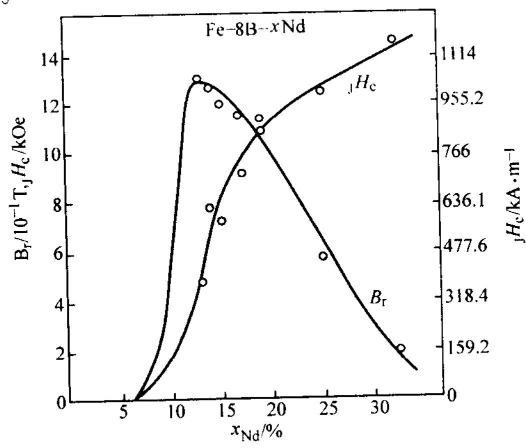


图 14.3-27　$Nd_xFe_{92-x}B_8$ 的磁性能与钕含量的关系

硼含量与 $Nd_{15}Fe_{85-x}B_x$ 合金$_JH_c$，B_r 的关系示于图 14.3-28。当硼含量（摩尔分数）小于 5%时，$_JH_c$ 和 B_r 值都很低，这主要是因为合金中出现了易基面的 Nd_2Fe_{17} 相。随硼含量的增加，$_JH_c$ 和 B_r 急剧增加。当硼含量（摩尔分数）在 6%～8%时，B_r 出现峰值。硼含量（摩尔分数）超过 8%，B_r 大幅度下降，而$_JH_c$ 虽有增加却不明显。

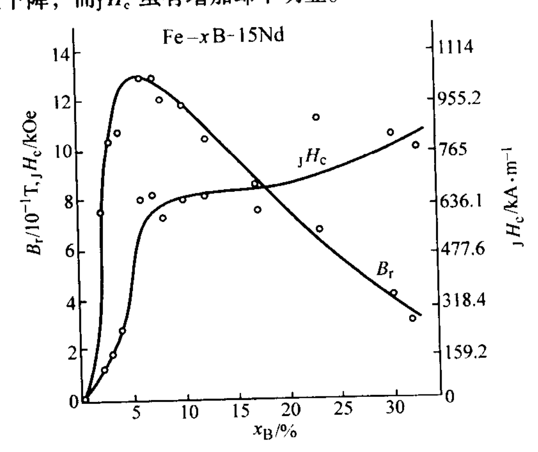


图 14.3-28　$Nd_{15}Fe_{85-x}B_x$ 合金的磁性能与硼含量的关系

由此看来，三元 Nd - Fe - B 合金的磁性能与硼和钕的含量密切相关。为了使合金具有高的矫顽力，在硼含量（摩尔分数）保持在 6.5% ~ 8% 时可通过适当提高钕含量来达到。但为了获得高的磁能积，则需要在保证获得一定矫顽力的同时使合金具有高的剩磁。这样在成分上则需要尽可能使硼、钕的含量接近 $Nd_2Fe_{14}B$，也就是说使其具有尽可能高的铁含量。当然，这就要求在制作过程中要减少氧化，例如采用低氧工艺。

图 14.3-29 为 R - Fe - B 系合金的烧结与热处理工艺示意图。图中 a 表示烧结后采用一级回火，b 表示烧结后采用二级回火，$t_烧$，$\tau_烧$，t_1，τ_1，t_2，τ_2 分别表示烧结温度与时间，第一级回火温度与时间，第二级回火温度与时间。v_1，v_2 分别表示烧结后的冷却速度和第一级回火后的冷却速度。

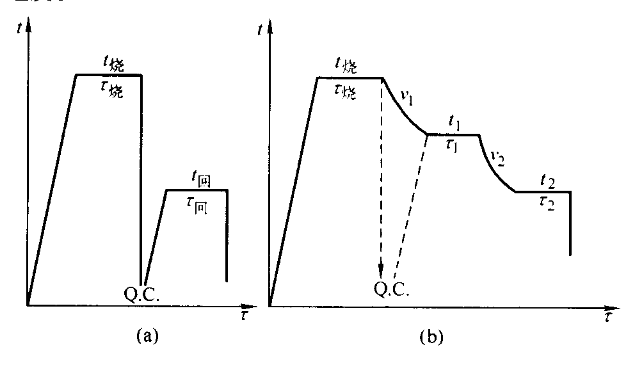


图 14.3-29　R - Fe - B 系永磁合金的烧结与热处理工艺示意图

一般说来，Nd - Fe - B 合金的矫顽力随晶粒尺寸减小而增加。除原始粉末尺寸外，烧结温度越高，晶粒尺寸就越大，矫顽力就越低。但过低的烧结温度将使烧结不充分，从而导致密度不高，B_r 值下降。

采用图 14.3-29a 的工艺，烧结并快冷后磁性能较低，回火后可使 $_JH_c$ 和 $(BH)_m$ 获得明显改善。然而采用图 14.3-29b 的工艺可获得更好的效果。图 14.3-30 示出了不同回火工艺对 $_JH_c$ 的影响。从图可见，经第一级回火温度 t_1（700 ~ 1 000℃）处理并以 v_1 = 1.3℃/min 冷却到第二级回火温度 t_2 处理的 Nd $(Fe_{0.9}B_{0.1})_{5.5}$ 合金，其 $_JH_c$ 优于烧结后直接在 t_2 回火处理的同一合金。当然，随 t_1 不同，为获得最佳 $_JH_c$ 值 t_2 要有些变动，一般说来，随钕含量增加，t_2 有降低的倾向。

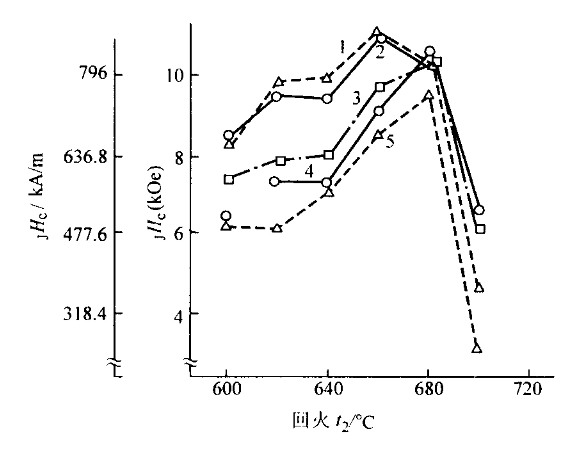


图 14.3-30　Nd $(Fe_{0.9}B_{0.1})_{5.5}$ 合金 $_JH_c$ 随回火温度的变化

(v_1 = 1.3℃/min)

1—t_1 = 900℃；2—t_1 = 1 000℃；3—t_1 = 800℃；4—t_1 = 700℃；5—t_1 = 1 080℃ × 40 min 烧结态

Nd - Fe - B 合金中，用少量合金元素取代铁可提高它的矫顽力。图 14.3-31 示出了铝含量对 $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$ 合金永磁性能的影响。当 x = 0.04 时，$_JH_c$ 可达 1114.4 kA/m(14 kOe)，且 B_r 和 $(BH)_m$ 下降不多。铝含量过高时，B_r 和 $(BH)_m$ 明显下降。另外，铌、锆、镓等都是改善合金矫顽力十分有效的元素，同时对 B_r 的影响很小。另外，包括铝在内的这些元素都可不同程度降低合金的不可逆损失。

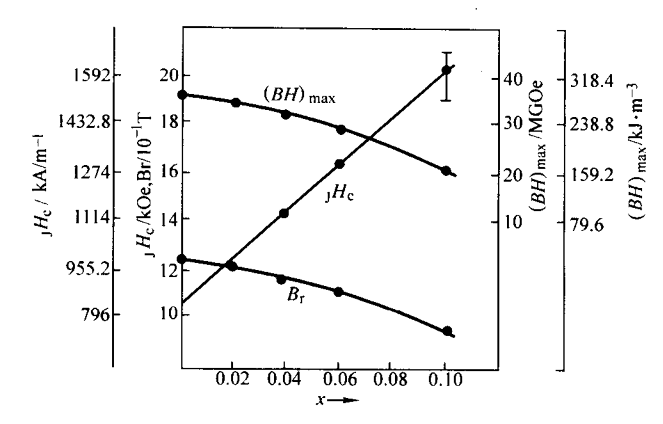


图 14.3-31　铝含量对 $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$ 合金永磁性能的影响

用部分钴取代铁可使居里温度提高，磁感温度系数 α_B 降低。从图 14.3-32 可见，在 10%（原子）Co 之前，B_r 和 $(BH)_m$ 几乎不降低，但 $_JH_c$ 明显下降。添加少量的铝可补偿由于添加钴而引起的 $_JH_c$ 降低，从而可以制取综合性能较好的 Nd - Fe - Al - B 永磁材料。

Nd - Fe - B 烧结磁体的显微组织示于图 14.3-33。除 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物外，还可以看到富钕相和富硼相。其中基体相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的晶粒呈多边形；富硼相是以孤立块状或颗粒状存在。富钕相则沿晶界或晶界交、隅处分布。

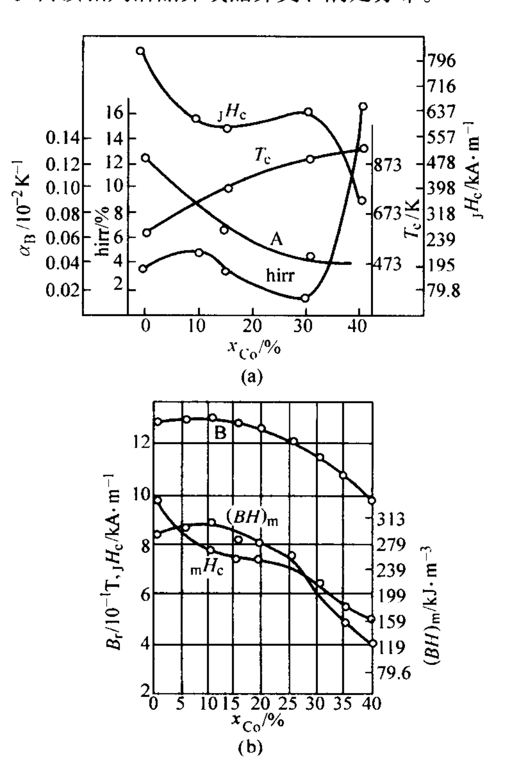


图 14.3-32　钴含量对 $Nd_{15.5}Fe_{77-x}Co_xB_{7.5}$ 合金居里温度、温度系数、不可逆损失（hirr）(a) 及磁性能 (b) 的影响

对 Nd – Fe – B 永磁材料矫顽力机理的看法尚不完全一致。根据大量的实验结果，多数人更倾向认为，这种烧结磁体的矫顽力是由反向畴壁的形核所控制。$Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒表面层、磁体表面晶粒、错取向晶粒等处可能是这类磁体反向畴形核主要区域。

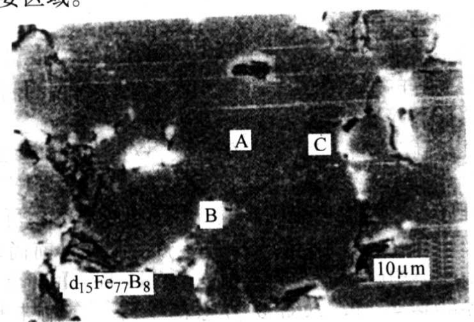


图 14.3-33 Nd – Fe – B 烧结磁体的显微组织
A—Nd2Fe14B；B—富钕相；C—富硼相

2）以(Nd, Dy) – Fe – B 为基的永磁材料 前面已经指出，$Dy_2Fe_{14}B$ 相和 $Tb_2Fe_{14}B$ 的各向异性场 H_A 远高于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，但是它们的 J_S 却比 $Nd_2Fe_{14}B$ 相低得多。用镝或铽取代部分钕可以提高这种永磁体的矫顽力。尽管采用铽比镝更为有效，但由于铽的价格过于昂贵，除非特别需要时，通常是用镝部分取代钕来制取具有高矫顽力的(Nd, Dy) – Fe – B 永磁材料。例如 $Nd_{1-x}Dy_x(Fe_{0.92}B_{0.08})_{5.5}$ 合金，当 $x = 0.14$ 时，${}_JH_c$ 可达 1 663.6 kA/m（20.9 kOe），同时还具有较高的 B_r 和 $(BH)_m$，其数值分别为 1.186 T（11.86 kG）和 267.5 kJ/m³（33.6 MGOe）。镝提高 Nd – Fe – B 合金矫顽力的原因可以两方面加以考虑。一方面是镝进入了四方相，从而提高了四方相的各向异性场 H_A，另一方面则是镝使晶粒细化，改善了合金的显微组织。

镝加入含钴的 Nd – Fe – Co – B 合金后也可使矫顽力得到明显的改善。从图 14.3-34 可见，对于成分为 $Nd_{15-x}Dy_xFe_{67}Co_{11}B_7$ 合金，镝在改善合金矫顽力的同时对 B_r、$(BH)_m$ 也有影响。当镝含量较低时 B_r 和 $(BH)_m$ 变化很小，但镝含量较高时，随着 B_r 的线性降低，$(BH)_m$ 呈明显下降。

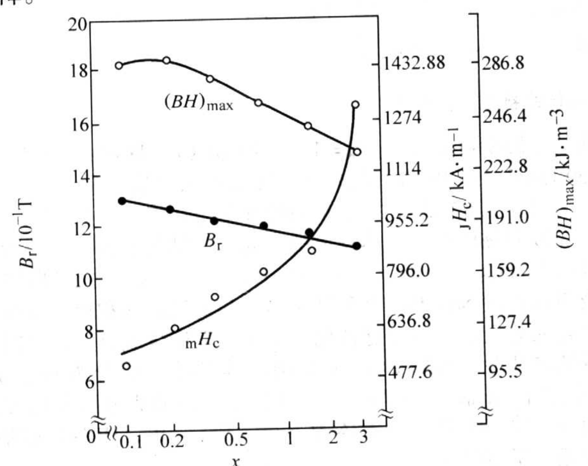


图 14.3-34 镝含量对 $Nd_{15-x}DyFe_xFe_{67}Co_{11}B_7$ 合金磁性能的影响

此外，镝对 Nd – Fe – Co – B 合金的磁感温度系数的降低也有重要作用。例如成分为 $Nd_{15.5}Fe_{47}Co_{30}B_{7.5}$ 的合金，20～100℃的磁感温度系数 $\alpha \approx -0.05$，用镝部分取代钕，成分为 $(Nd_{0.6}Dy_{0.4})_{15.5}Fe_{47}Co_{30}B_{7.5}$ 时，磁感温度系数 $\alpha \approx 0$。

在用镝部分取代钕改善 Nd – Fe – B，Nd – Fe – Co – B 合金的某些性能时，往往同时用少量的铝、铌或镓取代铁，从而获得更佳的效果。对于成分为 $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86-x}Co_{0.06}B_{0.08}Nb_x)_{5.5}$ 的合金，当 $x = 0$ 时，合金的 $B_r = 1.105$ T(11.05 kG)，${}_BH_c = 851.7$ kA/m（10.7 kOe），${}_JH_c$ = 1 791 kA/m（22.5 kOe），$(BH)_m = 232.4$ kJ/m³（29.2 MGOe），200℃时磁通不可逆损失为 1.6%。而当 $x = 0.015$ 时，合金的 B_r、$(BH)_m$ 仍保持较高的水平，分别为 1.085 T（10.85 kG），225.3 kJ/m³（28.3 MGOe），而 ${}_JH_c$ 可达 1 982.0 kA/m（24.9 kOe），200℃时磁通的不可逆损失下降到 0.6%。镓含量对 $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86-x}Co_{0.06}B_{0.08}Ga_x)_{5.5}$ 合磁性能的影响示于表 14.3-21。添加少量镓在提高合金矫顽力方面比铌更加有效，但在降低磁通不可逆损失方面的效果则不如铌。从表 14.3-21 可见，当 $x = 0.015$ 时，合金的磁性能达到 B_r = 1.08 T（10.8 kG），${}_JH_c$ = 2 244.7 kA/m（28.2 kOe），$(BH)_m$ = 223.7 kJ/m³（28.1 MGOe），200℃时磁通的不可逆损失为 1.2%。这些磁体的稳定性相当好，可望在较高的温度下工作。

表 14.3-21 镓含量与 $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86-x}Co_{0.06}B_{0.08}Nb_x)_{5.5}$ 合金磁性能的关系

x	B_r		${}_JH_c$		$(BH)_m$		磁通不可逆损失 hirr/%	
	T	KG	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe	200℃	220℃
0	1.120	11.20	1 791	22.5	238.8	30.0	1.6	6.4
0.005	1.105	11.05	1 854.7	23.3	234.8	29.5	1.4	2.1
0.010	1.100	11.00	2 085.5	26.2	234.0	29.4	1.3	2.2
0.015	1.080	10.80	2 244.7	28.2	223.7	28.1	1.2	1.8
0.020	1.060	10.60	2 165.1	27.2	215.7	27.1	1.6	2.1

应当指出，与 R – Co 永磁材料不同，稀土 – 铁 – 硼磁体对锈蚀极为敏感，因此磁体表面防护和涂层至关重要。各磁体厂家针对不同的工作条件、磁体的尺寸、形状及重量，开发了多种深层工艺。目前采用的主要涂层工艺有：阴极电涂层，包括镀铝、镀锌、镀铝 – 铬、镀镍等；此外，还增加了氮化钛耐磨损涂层、电泳涂层、树脂喷涂、离子镀等；为了增强涂层防护能力，往往采用多种涂层的复合涂层。

2.3.2 黏结稀土永磁材料

采用黏结法制备磁体具有尺寸精度高，易于批量生产，能制造复杂形状的产品等优点，因此应用领域不断扩大，品种和数量也得到了稳步的发展。黏结稀土永磁材料是黏结磁体的新品种。它是将稀土永磁粉末与黏结剂混合，经压制成形或注射成形等方法而制成的一种复合永磁体。通常采用的黏结剂有树脂、橡胶、塑料等有机物，有时也采用低熔点的 Sn – Pb 合金或 Zn – Sn 合金。

（1）黏结稀土永磁体的制备工艺

按照成形方式黏结稀土永磁体可采用压制成形、注射成形、挤压成形、压延成形等方法来制备。其中热固性压制成形和热塑性注射成形是工业上应用最广泛的两种方法。

1）热固性压制成形磁体的制作工艺 这种方法制备磁体的工艺流程示于图 14.3-35。对于 1:5 和 2:17 型 R – Co 系合金，在熔炼后需要进行均匀化处理，随后进行与烧结磁体相近的热处理，然后破碎制粉。但对于 Nd – Fe – B 系合金，在熔炼后采用熔体快淬技术制成薄带，或采用 HDDR 法制成粗粉，然后再制粉。关于制粉方法在后面将作简单介绍。

为了获得高的填充密度，粗、中、细粉末的粒度比例要适当。另外，粉末平均尺寸对磁性能有一定影响，最佳平均尺寸随合金而异。一般说来黏结法用粉末粒度要比烧结法粗些。

一般选用的黏结剂为环氧树脂。加入量过多对磁性能不

利，过少会降低力学性能。因此，最佳的加入量综合考虑后加以确定。

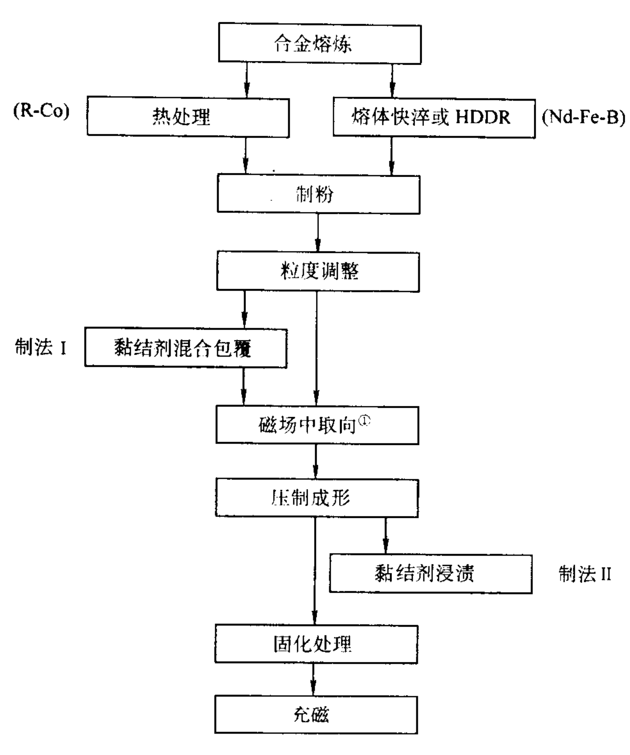


图 14.3-35 热固性压制成形磁体制作工艺流程

① 各向同性黏结磁体不经过磁场中取向工序

2）热塑性注射成形磁体的制造工艺 图 14.3-36 给出了这种方法制备磁体的工艺流程。制造这种磁体时，随磁粉比例的增加磁性能增加，但有一定限度。一般热塑性黏结剂如尼龙、聚乙烯、聚丙烯的加入量（质量分数）约为 12%。磁粉与塑性黏结剂混合后搅拌均匀再造粒，制成一定尺寸的圆球或圆柱，然后进入注射机注射成形。制造各向异性磁体需施加磁场，使磁粉在熔融状态的塑料黏结剂中取向。为提高取向度可在黏结剂中使用各种添加剂。

（2）黏结稀土永磁粉的制造方法

为制备出性能优异的黏结稀土永磁体，首要条件就是要制取性能良好的黏结用磁粉。黏结稀土永磁磁粉的制取方法主要有铸锭破碎法、熔体快淬法及 HDDR 法。

1）铸锭破碎法 前面已经述及，对于 1:5 和 2:17 型 R－Co永磁合金，熔炼后，将合金铸锭在高温下要长时间均匀化处理后，进行相应的热处理，利用机械研磨即可制出所需要的磁粉。但此法对 Nd－Fe－B 永磁合金目前尚却无法制出黏结磁体用磁粉。实验表明，由 Nd－Fe－B 合金制成的烧结磁体经破碎后，其矫顽力急剧下降，在粉末粒度为 100 μm左右时，其矫顽力仅为烧结磁体的四分之一。

2）熔体快淬法 由美国通用汽车公司首创的用熔体快淬法制备 Nd－Fe－B 磁体，其要点是，将 Fe－Nd 合金与纯铁和纯硼在真空感应炉中炼制成成分（质量分数）为 30% Nd－60% Fe－1% B 的母合金。然后，在惰性气体保护下，于石英容器中熔化，在压力作用下经容器下端的细孔喷射到高速旋转的水冷铜辊外缘，制成非晶或微晶薄带。石英容器的孔径、铜辊的线速度对确保获取高性能快淬磁体起着十分关键的作用。薄带用振动粉碎机制成 200 μm 大小的颗粒，经晶化处理即可得到称之为 MQ 的磁粉。利用热固性压制成形和热塑性注射成形便可制成的各向同性黏结磁体，称之为 MQⅠ。快淬粉热压可制成各向同性的 MQⅡ磁体；采用热挤压或热模锻可得到磁性能与烧结 ND－Fe－B 相近的各向异性磁体 MQⅢ，如果将 MQⅢ破碎，可用来制造各向异性黏结 ND－Fe－B 磁体。用快淬法制备的 Nd－Fe－B 磁体内禀矫顽力高，抗腐蚀性强，热稳定性也好。

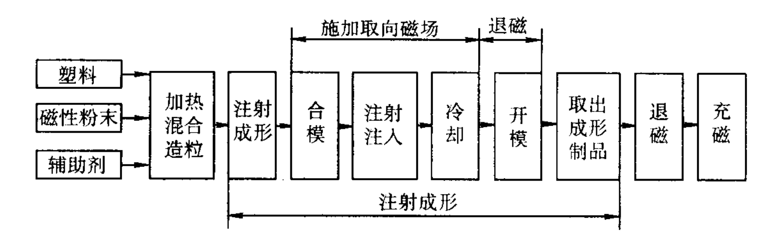


图 14.3-36 热塑性注射成形磁体的制造工艺流程

3）HDDR 法 HDDR 法制造 Nd－Fe－B 系各向同性黏结磁体用磁粉的工艺流程示于图 14.3-37。它主要包括：氢化、歧化、脱氢和重新组合四个过程。

铸态 Nd－Fe－B 合金室温吸氢产生破碎，形成氢化产物 $Nd_2-Fe_{14}-BH_{2.9}$ 和 $NdH_{2.7}$。在高温下，$Nd_2-Fe_{14}-BH_{2.9}$ 发生歧化，分解成非常小的 $NdH_{2.2}$，α－Fe，Fe_2B，在真空中脱氢，$NdH_{2.2}$，α－Fe，Fe_2B 又合成成 $Nd_2-Fe_{14}-B$ 晶粒。HDDR 过程使 NdFeB 铸态粗大晶粒变成极细小的晶粒（约 0.3 μm）。将 HDDR 法处理得到的粉轻微破碎，即可得到黏结用磁粉。

通过添加少量合金元素如钴、镓、锆、铪、铌可以制成各向异性黏结磁体，例如成分为 $Nd_{1.26}Fe_{70.3}Co_{11.0}B_{6.0}Zr_{0.1}$ 的 HDDR 粉末，在磁场中模压成形制成的各向异性黏结磁体，$(BH)_m$ 达 144 kJ/m³（18 MGOe），几乎为各向同性磁体的一倍。

近年来，人们通过改进工艺制备出了不添加合金元素的 HDDR 各向异性磁粉。由所谓“d－HDDR”工艺，即主要通过控制歧化氢分压制备的磁粉不含 Co，且具有很高的磁性能。由磁粉可制备出$_jH_c$ = 1 034 kA/m（1 3 kOe），$(BH)_m$ = 159 kJ/m³（20 MGOe）的各向异性黏永磁产品。

（3）工业黏结对稀土永磁的种类与性能

按照磁体所用磁体粉末的不同，黏结稀土永磁可分为$Ce(Co,Cu,Fe)_5$，$SmCo_5$，$Sm_2(Co,Cu,Fe,Zr)_{17}$，以及各向同性及各向异性 Nd－Fe－B 黏结磁体。与烧结磁体相比，在所用合金成分上通常更接近各化合物的化学计量成分，以获得较好的磁性能。例如 2:17 型黏结磁体的典型成分为$Sm(Co_{0.6}Cu_{0.08}Fe_{0.3}Zr_{0.028})_{8.35}$；Nd－Fe－B 黏结磁体的成分随制粉方法而异，快淬法的成分大体为 $Nd_{13}-Fe_{81}-B_6$，HDDR 法的钕和硼含量更低些。

几种黏结稀土永磁体的性能列于表 14.3-22。由于黏结剂的加入，磁体密度较低，对黏结 Nd－Fe－B 各向同性磁体磁性特别不利，因此，黏结磁体的磁性能比同类的烧结磁体低得多。

2.4 几种新型的稀土永磁材料

在 Nd－Fe－B 材料之后，国际稀土界的研究热点转向

开发新型稀土永磁材料。其中有前景的新材料主要有：1988年发现的低钕的 Nd－Fe－B 纳米晶双相复合，1990 年报道的 2:17 型氮化物材料和同年提出的 1:12 型氮化物材料。

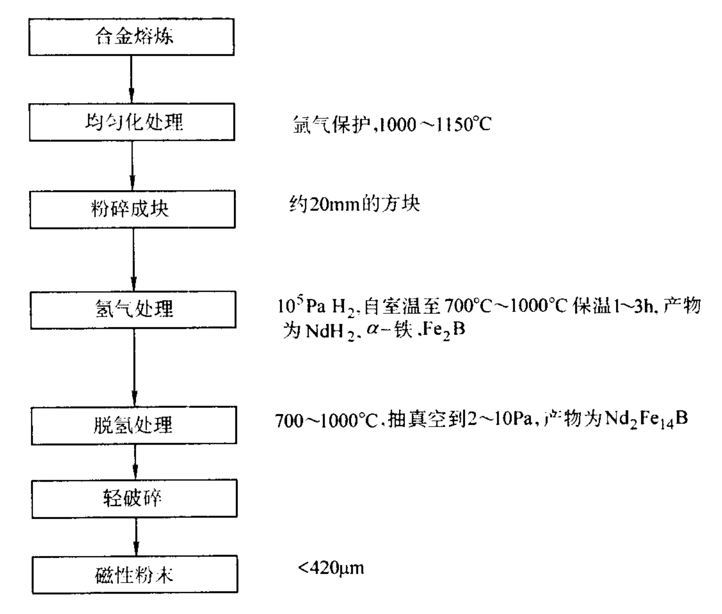


图 14.3-37　HDDR 法制备 Nd－Fe－B 系各向同性黏结磁体用磁粉的工艺流程

表 14.3-22　几种黏结稀土永磁体的磁性能

材料		$SmCo_5$		Sm_2Co_{17}		Nd－Fe－B（各向同性）	
制法		压缩	注射	压缩	注射	压缩	注射
黏结剂	环氧树脂	尼龙	环氧树脂	尼龙	环氧树脂	尼龙	
$(BH)_m$	kJ/m³ MGOe	75.6 9.5	79.6 10.0	127.3～135.3 16～17	63.6～87.5 8～11	63.6 8.0	35.80 4.5
B_r	T kG	0.64 6.4	0.67 6.7	0.86－0.89 8.6－8.9	0.61－0.86 6.1－8.6	0. 61 1. 6.1	0.45 4.5
$_BH_c$	kA/m kOe	—	—	517.4～557.2 6.5～7.0	318.4～398.0 4.0～5.0	421.8 5.3	310.4 3.9
$_JH_c$	kA/m kOe	716.4 9.0	796.0 10.0	716.4－875.6 9－11.0	636～716.4 8－9.0	1 194 15.0	1 114.4 14.0
密度	g/cm³	6.2	5.7	7.1－7.2	5.5－5.6	6.0	4.9
使用温度	℃	100	—	150	140	115	100
可逆温度系数 α_B	$10^{-2}K^{-1}$	—	－0.04	－0.04	－0.04	－0.04	－0.40

2.4.1　双相纳米晶复合永磁材料

这种材料由直径为数十纳米数量级的软磁性晶粒（Fe 及 Fe_3B 等，占 40%～80%）和余为硬磁性晶粒（稀土化合物）构成。饱和值高的软磁性相可使其具有高的磁化强度，而磁晶各向异性大的硬磁性相可确保磁体具有高的矫顽力。软磁性晶粒和硬磁性晶粒的磁化矢量通过交换相互作用相联系，硬磁性晶粒的磁化矢量阻碍软磁性晶粒磁化矢量的反磁化，从而表现出似乎不存在软磁性相的特征。

这种纳米晶双相复合材料可采用熔体快淬法、HDDR 法等技术制备。

合金中软磁性相的成分取决于硼含量。硼含量高时，软磁性相为铁硼化合物或少量 α－Fe，硼含量低时，软磁性相仅为 α－Fe，它们的尺寸一般要小于 50 μm。随钕含量增加，合金矫顽力增加，但 B_r 下降。R 为钕的磁粉 $(BH)_{max}$ 可达 186.4 kJ/m³（23.4 MGOe），合金成分为 $Nd_9Fe_{85}B_6$，硬磁性相为 $Nd_2Fe_{14}B$，软磁性相为 α－Fe。

添加合金元素镓、钴、铽、镝可改善矫顽力；钛、铌、钼、钒有利于晶粒细化；硅、铝等可提高 B_r。

经适当处理后的磁粉可采用黏结法制成黏结磁体。表 14.3-23 示出了日本住友公司制备的纳米晶 Nd－Fe－B 系黏结磁体的磁性能。其最高的 $(BH)_m$ 达 72.4 kJ/m³（9.1 MGOe），最高的 $_JH_c$ 为 591.1 kA/m（7.4 kOe）。显然 $(BH)_m$ 离理论值相差很大。

表 14.3-23　纳米晶双相复合黏结磁体的磁性能

合金成分	B_r		$_JH_c$		$(BH)_m$	
	T	KG	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe
$Nd_4Fe_{75.5}Co_1Si_1B_{18.5}$	0.90	9.0	278.7	3.5	58.1	7.3
$Nd_{4.5}Fe_{73}Co_3Ga_1B_{18.5}$	0.86	8.6	310.5	3.9	66.1	8.3
$Nd_{3.5}Dy_1Fe_{73}Co_3Ga_1B_{18.5}$	0.84	8.4	358.3	4.5	72.4	9.1
$Nd_5Fe_{70.5}Co_3Cr_3B_{12.5}$	0.70	7.0	461.8	5.8	53.3	6.7
$Nd_{5.5}Fe_{66}Co_5Cr_5B_{18.5}$	0.59	5.9	591.1	7.4	47.8	6.0

2.4.2　2:17型氮化物稀土永磁材料

Sm_2Fe_{17}化合物经氮化后，饱和磁极化强度 J_S 和居里温度均提高，而且磁化方向从基面转向 C 轴形成了单轴各向异性。这种 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 化合物的 J_S = 1.54 T (15.4 KG)，H_A = 20.8 MA/m (261 kOe)，如此高的磁性确实十分引人注目。特别是与 $Nd_2-Fe_{14}-B$ 化合物相比，H_A 高，即使制成几个μm的粉末仍可获得高的矫顽力。但是这种化合物在高于600时分解为SmN和α-Fe，难以制成烧结磁体，因此研究的重点在于如何制备出高性能的黏结磁体用粉末。实验表明，合金中的氮含量对磁性能有重要影响，当 x = 3时，即具有 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 成分的合金才可获得最佳的磁性能。

这种合金磁粉通常采用以下方法制作。首先用真空感应炉冶炼成 Sm_2Fe_{17} 合金，钐含量应略高于化学计量成分，以防止α-Fe的析出。合金铸锭经1 200～1 250℃较长时间的均匀化处理，然后粉碎成200 μm左右的颗粒，随后，进行氮化处理，氮化一般是通过气-固相反应进行。反应气体、温度和时间不同，含氮量则各异。由于在氮气中可氮化的 x 总是小于3，所以需在 NH_3 和 H_2 的混合气体中氮化。氮化温度在450℃左右。氮化后通过机械研磨或气流磨使之成为单畴粉末。采用这种方法制备的 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末，较好的磁性能为 B_r = 1.41 T (14.1 KG)，$_JH_c$ = 720 kA/m (9.0 kOe)，$(BH)_m$ = 272 kJ/m³ (34.2 MGOe)，最好的黏结磁体的 $(BH)_m$ 可达168 kJ/m³ (21.1 MGOe)。

此外，采用快淬、HDDR等方法制作的粉末可获得高的矫顽力，利用低钐合金也可制成纳米晶双相复合磁体。

2.4.3　1:12型氮化物稀土永磁材料

由杨应昌等人所发现的富铁1:12型稀土化合物，作为有希望的永磁材料曾一度为人们所关注。但是研究结果表明，只有 $SmFe_{11-x}M_x$ 化合物具有易C轴，可望产生高矫顽力。在 $SmFe_{11-x}M_x$ 化合物中，SmFe11Ti具有最高的质量饱和磁化强度，室温下，σ_s = 121.5 emu/g ($J_S = \sigma_s \times$ 密度)，低于 $Nd_2-Fe_{14}-B$ (σ_s = 142.7 emu/g)，所以所能预期的最大磁能积值远低于 $Nd_2-Fe_{14}-B$，再加上钐比钕价格昂贵，使得难以与 $Nd_2-Fe_{14}-B$ 竞争。

然而，通过气-固相反应将氮原子加入到1:12型化合物中，使R为钕、镨、铽、镝、钬的这种化合物都转变为易 C 轴的单轴各向异性，并具有强的磁晶各向异性场。同时，居里温度平均提高了150～200℃，饱和磁化强度也有一定改善。特别是R为钕和镨的化合物，兼有高的饱和磁化强度和可与 $Nd_2-Fe_{14}-B$ 相比拟的 H_A。例如，$NdFe_{10.5}V_{1.5}N_x$ 化合物 T_C = 511℃，室温下 σ_S = 139.1 emu/g，室温下 H_A = 8 119.2 kA/m (102 kOe)。可见，1:12型氮化物已具备了相当的开发前景。

与 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 化合物一样，含氮的1:12型化合物只能制成黏结磁体。其制备工艺也与 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 相近，只是具体工艺参数有所不同。现将其制备工艺流程示于图14.3-38。

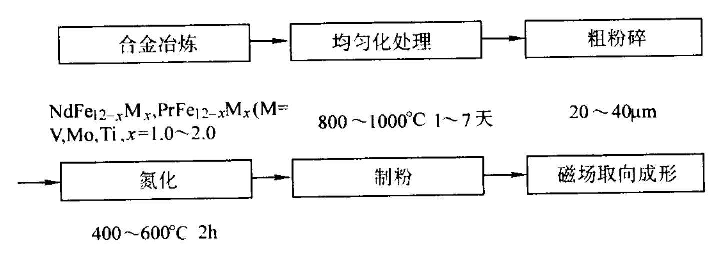


图14.3-38　1:12型氮化物黏结磁体的制备工艺流程

1:12型氮化物磁粉的磁性能为 B_r = 0.93～1.06T (9.3～10.6 KG)，$_JH_c$ = 461.7～493.5 kA/m (5.8～6.2 kOe)，$(BH)_m$ = 135.3～168 kJ/m³ (17.0～21.1 MGOe)。其中 B_r 和 $(BH)_m$ 优于快淬NdFeBMQ磁粉，但 $_JH_c$ 则比MQ粉低。另外，其 B_r 和 $_JH_c$ 与纳米晶双相复合磁粉相当，而 $(BH)_m$ 却更高。由于这种磁粉通过磁场取向可制备各向异性磁体，因此有望获得矫顽力适中的高 $(BH)_m$ 黏结磁体。

3　磁致伸缩材料

3.1　磁致伸缩现象

铁磁性晶体在外磁场中被磁化时，其长度尺寸及体积大小均发生变化，而去掉外磁场后，又恢复原来长度或体积的现象被称为磁致伸缩或磁致伸缩效应。它首先是由焦耳 (J. P. Joule) 在1942年发现的，故又称为焦耳效应。其中长度的变化称为线性磁致伸缩，体积的变化称为体积磁致伸缩。当材料磁化时，伴有晶格的自发变形，也就是沿磁化方向伸长或缩短，此即为线性磁致伸缩。变化的数量级为 10^{-6}～10^{-5}。当磁体发生线性磁致伸缩时，体积几乎不变。一般磁体中，体积磁致伸缩很小，实际用途也很少，在测量和研究中很少考虑，故一般说磁致伸缩均指线性磁致伸缩。磁致伸缩的大小以相对伸缩 $\lambda = \Delta L/L$ 来表示，λ 为磁致伸缩系数。其中 L 为铁磁体的长度，ΔL 为铁磁体在磁场中的变化量。当 $\lambda > 0$ 时，为正线性磁致伸缩，它表示为铁磁体沿磁场方向伸长，而垂直于磁场方向缩短；当 $\lambda < 0$ 时，为负线性磁致伸缩，表示沿磁场方向缩短，在垂直于磁场方向伸长。

3.2　磁致伸缩材料

3.2.1　磁致伸缩材料的发展过程

自从发现磁致伸缩现象以来，人们对磁致伸缩材料的研究一直没有停止。并且于20世纪中期发现了镍 (Ni) 和钴 (Co) 等金属、铁氧体材料及Fe-13%Al合金均有磁致伸缩性能。但这些材料的磁致伸缩都是 10^{-6}～10^{-5} 的量级，与其线膨胀系数相近，故其应用的范围受到了限制，仅用于超声换能器领域。因而，人们期望能够研制出性能优异的大磁致伸缩材料。

一般而言，实用的超磁致伸缩材料应具有以下三个特点：①含有大量的稀土离子，这是获得超磁致伸缩的首要条件；②稀土离子参与的交换作用要远大于热运动能，以保证有较高的居里温度；③材料应具有不止一个易磁化方向，磁化时畴壁移动过程可以对磁致伸缩值有贡献，并且材料要有小的磁晶各向异性，使得达到饱和磁化所需要的外磁场不很高。

20世纪60年代中期，Clark、Legvold等人发现中重稀土金属铽 (Tb) 和镝 (Dy) 在0 K附近的磁致伸缩达 10^{-3} 的量级，而镝 (Dy) 的单晶的磁致伸缩更是接近了 10^{-2} 的量级。比3d金属的典型值大100～1 000倍，但是，这样大的磁致伸缩只在极低的温度下才能出现，使得稀土金属无法在室温下应用。研究发现稀土金属的居里温度低于室温，在室温下它们为顺磁状态，线磁致伸缩效应消失。针对这一问题，

1969年，Culen提出稀土－过渡金属形成的化合物将具有较高的居里温度的预测，该想法在1971年得到了验证。Koon、Clark等分别指出$REFe_2$（RE为稀土元素）型化合物在室温下有较大的磁致伸缩。$REFe_2$是具有立方$MgCu_2$结构的Laves相化合物。其不仅低温磁致伸缩很大，室温磁致伸缩也保持较大，而且居里温度较高。故被称为稀土超磁致伸缩材料(Rare Earth Giant Magneto－Strictive Materials，简称为RE－GMM或GMM)。然而，$REFe_2$磁晶各向异性过大。磁晶各向异性常数K_1和K_2的绝对值都在10^6 J/m³的数量级。磁晶各向异性能在磁致伸缩材料中起了很重要的作用。一方面，如果不存在磁晶各向异性，就不会有线性磁致伸缩；另一方面，这种各向异性阻碍了畴内磁化方向的转动，使饱和磁化变得困难。$REFe_2$如此大的磁晶各向异性常数，就使得达到材料的饱和磁化状态所需的外磁场相当高，给实用带来了困难。1972年，Clark等人根据对$REFe_2$型化合物磁晶各向异性的研究结果，用磁致伸缩符号相同，而磁晶各向性符号相反的稀土元素与铁形成赝二元化合物$RE_{1-x}RE'_xFe_2$。这样大大降低了磁晶各向异性常数，从而降低了饱和磁化所需的外场，同时又发现这种材料有很大的磁致伸缩。这一类化合物有$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$、$Tb_{1-x}Ho_xFe_2$、$Sm_{1-x}Dy_xFe_2$、$Sm_{1-x}Ho_xFe_2$等等，其中以$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$磁致伸缩值λ最大。随后Clark等人又发现$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$化合物的磁致伸缩在$x=0.73$时出现一个峰值，同时其磁晶各向异性常数也很低($K_1=-0.06\times10^6$ J/m³)。多晶$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$的饱和磁致伸缩$\lambda_s=1\,000\times10^{-6}$。单晶磁致伸缩$\lambda111=1\,640\times10^{-6}$。

稀土超磁致伸缩材料的出现，以其优异的性能，迅速引起了全世界学者的浓厚的兴趣。科研人员对这一新型材料作了大量的实验研究，各国政府也投入大量资金予以支持，使得这种材料在近一二十年得到了迅猛的发展。美国前沿技术(Edge Technologies)公司1989年开始生产稀土大磁致伸缩材料，其商品牌号为Terfenol－D；随后瑞典Feredyn AB公司也生产销售稀土大磁致伸缩材料，产品牌号为Magmek 86；近10多年来，日本、俄罗斯、英国和澳大利亚等也相继研究开发出$TbDyFe_2$型磁致伸缩材料，并有少量产品销售。近几年来，国外研制了近千种应用器件，批准的美国专利已超过一百件。我国几个重要研究单位于20世纪90年代前后开始研究TbDyFe晶体磁致伸缩材料，如中科院物理所、金属所、北京有色金属研究总院、钢铁研究总院、包头稀土院、北京科技大学等，虽然实验室研究达到了较高水平，但目前都没有实现规模生产。近几年来，稀土超磁致伸缩材料的应用研究在国内也得到了重视，在声纳、精密机械、高速阀门、航空航天等方面应用取得了一些进展。有关磁致伸缩材料的制备工艺、磁致伸缩理论和新材料探索仍是近年来十分活跃的研究课题。

3.2.2　磁致伸缩材料的种类

自从发现磁致伸缩现象以来，至今，人们研究开发的磁致伸缩材料大体可分为以下几类。

1）过渡金属及其合金　过渡金属磁致伸缩材料主要有镍、铁－钴和以镍为基的材料。此外，它们与氧构成的氧化物如Fe_3O_4、$Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$，也具有较大的磁致伸缩。多在$10^{-6}\sim10^{-5}$的量级。

2）重稀土金属合金　稀土金属，特别是重稀土金属在低温下具有很大的磁致伸缩，达到了$10^{-3}\sim10^{-2}$的量级。但是稀土金属的居里温度较低，在室温下不能直接应用，故一直没有受到人们的重视。近几年，由于低温工程的发展，使这种材料的应用成了可能。如Dooly J A、Fultz B等人开发出的$Tb_{0.6}Dy_{0.4}$在10 K、27.5 MPa压力、磁场强度约240 kA/m的条件下其磁致伸缩达到了$8\,800\times10^{-6}$。

3）稀土与过渡金属间化合物　Clark等人发现稀土元素与铁化合成的$REFe_2$型合金在室温下比传统的磁致伸缩材料有大许多的磁致伸缩值，被称为稀土超磁致伸缩材料。之后人们对$REFe_3$、RE_6Fe_{23}、RE_2Fe_{17}等型化合物也进行了研究，发现这些化合物也有很大磁致伸缩。$REFe_2$中以$TbFe_2$和$SmFe_2$的磁致伸缩最大，在低场下磁致伸缩线性较好，因而稀土－铁超磁致伸缩材料一般都是以$TbFe_2$或$SmFe_2$为基。

4）锕系金属化合物　稀土－铁超磁致伸缩材料大多为立方结构，使人们想到具有立方和六角结构的锕系元素与铁及其他元素形成的化合物也可能具有较大的磁致伸缩。后来这一想法被证实，如US在低温下$\lambda111$达到了$7\,000\times10^{-6}$。只是这种化合物的居里温度较低，难以应用于实际。

稀土－铁系超磁致伸缩材料的出现，开创了磁致伸缩材料的新时代。特别是铽镝铁磁致伸缩合金（商品名为Terfenol－D）的研制成功，更是开辟了磁致伸缩材料的新时代，极大地促进了磁致伸缩材料及其应用器件的发展，成为稀土磁功能材料继稀土永磁材料之后的第二次重要突破。

3.3　稀土超磁致伸缩材料

$REFe_2$是具有立方$MgCu_2$（C15型）结构的Laves相化合物，沿<111>方向的磁致伸缩具有最大值。$REFe_2$化合物中，除$GdFe_2$、$DyFe_2$、$HoFe_2$等少数几个的易磁化方向是<100>外，大部分的易磁化方向都是<111>。赝二元化合物$RE_{1-x}RE'_xFe_2$如$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$和$Tb_{1-x}Ho_xFe_2$等的易磁化方向也是<111>。从金属凝固理论的观点出发，多晶体晶体轴向取向是可以通过控制凝固过程中固液界面温度梯度和晶体凝固速率来诱导和控制的。所以，如果能够人为地控制制备出沿<111>轴向取向的$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$合金，其饱和磁致伸缩系数λ_s可达到$2\,000\times10^{-6}$。但很多试验已经证实，获得<111>轴向取向的晶体是非常困难的。因为$REFe_2$化合物凝固时是典型的小平面生长，固液界面为片状枝晶，择优生长方向是<112>。<112>与<111>方向的夹角为19.47°，所以控制晶体沿<112>轴向取向生长也可获得高的磁致伸缩应变。计算表明<112>取向生长的晶体，沿磁场方向测量值$\lambda/\!/=0.83\lambda111$ [$\lambda/\!/=(dL/L)/\!/$]，实测值为$1\,300\times10^{-6}$，应变也很大。当晶体沿<110>方向生长时，其与<111>方向的最小夹角为35.27°，因而晶体的磁致伸缩比<112>取向方向要进一步下降。有人制得<110>取向生长的晶体其饱和$\lambda_s=1\,205\times10^{-6}$，美国Etrema公司生产的$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$（商品名Terfenol－D）磁致伸缩棒，晶体轴向取向为<112>。

和传统的镍基磁致伸缩材料及压电陶瓷相比，GMM有无可比拟的优点。首先，在较小的外场下，GMM就可达到巨大的磁致伸缩值，其磁致伸缩应变量比镍约大50倍，比压电陶瓷的电致伸缩应变量大5～25倍。这个特点简化了材料对外磁场设备的要求，也有利于拓展材料的应用领域；其次，GMM的能量转换效率可达70%，而镍基磁致伸缩材料只有不到20%，压电陶瓷也只有40%～50%；第三，GMM的强制磁致伸缩大，即产生伸缩的响应速度快，响应的时间仅10^{-6}s，而且伸缩曲线的线性好；第四，GMM的能量密度高，比镍大400～500倍，比压电陶瓷大14～30倍；第五，GMM的频率特性好，频带宽，可以在低频几十至几百赫兹下工作，从而可应用于制作水声换能器，也可以用于高频环境，如超声加工、超声诊断等；第六，输出应力大。在外加预应力时，在低磁场下材料的磁致伸缩随磁场产生“跳跃”式增加，其磁化率也随之变化。这一效应对于实际应用具有重要意义。因为产生巨大磁致伸缩应变所需的磁场很容易达到，可以使器件的结构简单紧凑。输出功率比压电陶瓷材料

高数十倍，可用来制作大功率超声激振源，用于工程地质勘探和超声加工及声呐系统。

稀土超磁致伸缩材料也存在若干缺点。比如其电阻率低，会产生涡流损耗导致高频特性差；抗拉强度低，不能承受较大的拉力。在材料试验机上测得其抗拉强度约为28 MPa，抗压强度约为70 MPa，类似于脆性材料；材质硬但较脆易碎，机械加工困难；原材料价格昂贵，且制造工艺复杂，使得其成本较高，应用领域受到了限制。

3.4　稀土超磁致伸缩材料的制备

目前已经进行商品化生产的磁致伸缩材料主要是20世纪70年代发现的稀土－铁系的Laves相金属间化合物（$REFe_2$），目前，典型的成分为$Tb_xDy_{1-x}Fe_{2-y}$（$0.68\leqslant x\leqslant 0.73$，$0\leqslant y\leqslant 0.07$）。这类材料室温磁致伸缩系数较大，磁晶各向异性较小。现在已成功地用于商品生产的方法是用石英管浇注成形的悬浮区熔法（Float Zone，FZ）和改进的布里奇曼法（Bridgman），另外还有限于实验研究的丘克拉斯基法（Czochralski）及尚处于研究阶段的粉末冶金法。其中前三种属于定向凝固方法。

3.4.1　定向凝固法制备稀土超磁致伸缩材料

定向凝固法的目的是在一次相变成形过程中控制合金样品的宏观晶体取向和凝固组织结构以使其磁致伸缩性能得到提高。在理想情况下，希望其轴向取向是<111>方向，微组织无晶界、无孪晶、无内应力及无其他缺陷，但实际上由于合金自身特性及凝固方法特点，决定了获得理想凝固组织是非常困难的。非平衡凝固条件下，$(Tb,Dy)Fe_2$合金晶体生长具有显著的界面各向异性，其择优生长方向为<112>，并且易形成<111>孪晶；平衡条件下，$(Tb,Dy)Fe_2$合金液面不发生择优生长，合金的晶体取向与起始凝固时随机形成的晶粒取向有关，因此用籽晶法可以控制获得<111>取向的样品。

1）布里吉曼法（Bridgman）　布里吉曼法是将磁致伸缩材料的母合金装入石英管或氧化铝坩埚内，外面采用感应线圈加热，等母合金完全熔化后自上而下慢慢地移出加热区，使其发生顺序凝固以形成定向凝固组织。这种方法如果感应线圈移动速度与临界凝固速度控制得当，可以生产出性能较高的磁致伸缩棒材，尤其是低场下性能较好，但最小直径不小于10 mm。此方法由于采用整体加热，难以形成较大的温度梯度，且向下抽拉速度较慢，所以稀土元素挥发严重，容易产生RFe_3相。另外，采用Bridgman法制备的合金以枝晶生长方式长大，得到中间夹杂有稀土金属层的薄片。薄片内部还存在与薄片平行的孪晶边界和高密度的堆垛层错，这些孪晶界与堆垛层错会对畴壁移动产生钉扎，从而增加了磁致伸缩器件的能量损耗。鉴于此，有人对该方法进行改进，改进后的布里奇曼法是采用坩埚底注随后定向凝固，母合金在坩埚内熔化，坩埚底部有一个出口，在浇注前将此口用刚玉热电偶保护管堵住，当抽起热电偶保护管时，熔体从坩埚底部流入一个延伸的加热模子内凝固，模子底部有一水冷铜结晶器，固液界面由下向上移动产生轴向结晶，这种方法适用于大规模生产，目前已成功用于商品生产。然而此种方法存在成分偏析问题，使得材料的性能一致性差。另外，北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心自行研制开发的将熔炼、定向凝固、热处理三个关键工序结合起来在一台设备上连续完成的"一步法"新工艺，现已成功生产出目前国内最大直径（ϕ70 mm）的$(Tb,Dy)Fe_2$超磁致伸缩棒材，产品高场性能达到了国际先进水平。

2）浮区熔法（Float Zone，FZ）　传统的浮区熔法是由Plann发明于1952年，该方法主要用于材料的物质提纯，也用于生长单晶。用于生产GMM材料时，将合金棒置于一单匝感应线圈中，然后感应线圈加热使一定范围内的合金棒熔化，并从一端缓慢地移向另一端，这样合金棒的每一部分都顺次经历了由熔化到凝固的过程，从而形成了层状的定向凝固组织。浮区熔法的优点是合金熔化时间短，可明显的减少稀土元素的烧损，生产出的产品磁致伸缩系数和能量密度较高。但该方法的缺点是感应线圈的移动速率必须与加热功率、熔化区宽度、液相温度和液相表面张力等参数相匹配，因此在实际控制上非常困难。1986年O.E.McMasters发明了一种用石英管插入坩埚熔体中靠压差使熔体进入石英管中制备棒材的方法，悬浮区熔法才开始用于商品生产。这种方法的具体步骤如下：首先将稀土和铁等原材料在电弧炉中合金化，然后将非完全均匀的合金放入较大的容量的坩埚内，在氩气保护下升温熔化，坩埚中的熔体保护足够长的时间使高熔点的杂质充分上浮，随后增加氩气的压力使熔体进入石英管中，之后，将母合金棒放入悬浮区熔装置中，由扁平感应线圈提供8～10 mm宽的熔区，棒由上而下移动，母合金经过熔化－凝固过程后得到孪晶或定向多晶。这种方法具有减少过程污染、消除成分偏析、高熔点杂质得到精炼、成本低等优点，但这种方法生产出的棒材直径较小，一般不超过8 mm。

3）丘克拉尔斯基法（Czochralski）　丘克拉尔斯基法又称提拉法，通常是先将具有一定取向的籽晶固定在直径约为2mm的钨棒上，然后插入熔化的母合金中，小籽晶一边旋转，一边以一定的速度从母合金中向上提拉，熔体便以籽晶为基底，固液界面以平面方式长大成单晶或多晶的磁致伸缩棒材。用这种方式生产的材料晶体取向与籽晶的晶体取向一致，因此通过控制籽晶的晶体取向获得具有〈111〉或〈112〉取向的磁致伸缩材料。然而，事实上丘克拉尔斯基法很难制备出性能优越的磁致伸缩材料，原因是为了保证在提拉过程中的连续性和固液界面无成分过冷，提拉速度过慢，一般只有每秒几微米，这样不仅效率低，稀土元素烧损严重，而且易出现RFe_3相以及魏氏组织，导致磁致伸缩材料的性能降低。因此，丘克拉尔斯基法制备稀土超磁致伸缩材料在工程上并没有实际意义。

定向凝固法制备稀土超磁致伸缩材料的技术关键：①母合金成分配比应根据不同的工艺考虑稀土元素适当过量1%～3%，以弥补稀土元素的烧损，避免RFe_3相的出现。②适当的温度梯度和热流方向对材料的晶体取向极为重要，定向凝固宏观温度梯度越高，凝固速率越低，样品直径越小，越有利于获得平直的固液界面，应尽量提高温度梯度在100 K/mm以上，以提高凝固速率，减少稀土烧损和RFe_3相的出现；热流方向应与晶体生长方向平行反向。在凝固过程中应尽量控制平直的固液界面是获得理想晶体取向和无组织缺陷样品的重要条件。尽量使晶体按枝晶或胞晶长大方式生长；③采用适当的退火工艺，减轻或消除各种组织缺陷，如堆垛层错、魏氏组织、尤其是孪晶组织等。

总之，对于超磁致伸缩材料的制备而言，无论采用何种方法都难以得到大直径的单晶体。因此，为了提高材料的磁致伸缩性能能，需向以下几个方面努力：①使晶粒严格按<112>方向取向；②避免孪晶界的形成；③制备沿<111>方向取向的晶体。

3.4.2　粉末冶金方法

粉末冶金方法工艺过程主要为制粉（电弧冶炼的合金用球磨、快淬工艺或HDD工艺制粉，机械合金化法可以直接得到合金粉），然后用压制烧结法、热压或热变形、黏结等方法得到最终样品。虽然粘结法制备的磁致伸缩材料较定向凝固法使用温度和磁性能有所降低，但它工艺简单、原料利用率高、成本低；无需二次加工、效率高；尺寸精度高、产品形状自由度大、机械强度高等突出优点，极大地吸引了科

技界和产业界的广泛关注。近几年黏结法制备稀土超磁致伸缩材料得到了较快发展，国外黏结磁致伸缩材料磁性能已接近定向凝固棒材。Malekzadeh 等人报道烧结 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$，在 14 KOe 下磁致伸缩为 1 067 ppm。黏结法制备稀土超磁致伸缩材料的技术关键：粉末颗粒尺寸应控制在 280 μm 以下。材料在压制过程中外加磁场使磁畴取向和树脂的黏度对产品磁致伸缩性能起着非常重要的作用。较粗的 Terfernol－D 颗粒和较低的树脂黏度系数有望获得较高性能的磁致伸缩材料

3.5 稀土超磁致伸缩材料的应用

高性能的稀土超磁致伸缩材料是现代科学技术发展所必需的重要的功能材料之一，它除了具有高的磁致伸缩性能以外，还具有输出功率大、能量密度高、响应速度快等特点。GMM 在军事方面的应用是其最早的用途之一。由这种材料制作的应用于军事和海洋工程的水声声呐显示出目前世界上最好的性能，探测距离近 1 000 km；超过压电陶瓷声呐约 700 km 的探测距离；用于飞机机翼控制可使其反映灵敏度、可靠性大幅度提高；用于导弹制导系统，实现飞行轨道计算机快速修正，大大提高命中率；在工业方面，GMM 应用于机械、电子、石油、纺织、医疗等领域，主要是用于各种精密控制和超声应用方面，如超精密机床、汽车燃油电喷阀、超声医疗器具、计算机光盘驱动器等；在民用方面，GMM 主要应用领域有照相机快门、编织驱动器、助听器、高保真喇叭、超声洗衣机、机器人等。总之，利用 GMM 的磁（电）－声和磁（电）－机械转换效应及逆转换效应，可研制出大量应用器件，如磁（电）－声换能器、磁（电）－机致动器及传感器和电子器件等。

1989 年全球铽镝铁磁致伸缩材料的产量为 100 kg，1993 年、1995 年、1996 年、1999 年的产量分别为 1 t、10 t、60 t、80 t，而 2002 年铽镝铁磁致伸缩材料的产量约为 90 t 左右，由此可以看出，国际市场对铽镝铁磁致伸缩材料的需求呈现出一种上升的态势，已经进入了需求增长期。预计到 2005 年年销售额为 5 亿美元，2015 年为 17.5 亿美元。随着科学技术的不断发展，GMM 的应用领域将不断拓展，故 GMM 有着广泛的应用前景和广阔的发展空间，是 21 世纪高科技发展的关键材料之一。

3.6 稀土磁致伸缩材料典型规格及性能

磁致伸缩材料规格及性能见表 14.3-24 和表 14.3-25。

表 14.3-24 磁致伸缩材料规格

种类	规格/mm
棒材	直径 φ5～φ70，长 5～300
块材	长 5～60，宽 4～40，高 5～300
管材	外径 φ5～φ70，长 5～300，壁厚≧2
圆片	φ5～φ70，片厚≧1

表 14.3-25 磁致伸缩材料性能

项目	指标
磁致伸缩系数	$\lambda \geqslant 1\ 800 \times 10^{-6}$（3 000Oe，10 MPa）
弹性模量/Pa	(2.5～3.5)×1 010
抗拉强度/MPa	25
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	8～12
居里温度/℃	380
磁机耦合系数	0.6～0.75
声速/$m \cdot s^{-1}$	1 600～1 950
能量密度/$kJ \cdot m^{-3}$	14～25
电阻率/$\Omega \cdot m^{-1}$	60×10^{-8}
相对磁导率	3～15
比热容/$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	0.35

编写：王新林（钢铁研究总院）
祝景汉（钢铁研究总院）

第4章　金属基复合材料

1　概述

金属基复合材料（metal matrix composite）是以金属或合金为基体，以颗粒、晶须或纤维（连续的或短切的）为增强体复合而成的材料。通过合理的设计和良好的复合效应，使基体合金与增强体材料之间取长补短，发挥出各自的性能及工艺优势。与传统的金属材料相比，金属基复合材料往往具有更高的比强度、比模量、更好的耐热性能以及更低的线胀系数、更高的尺寸稳定性等；而与通常被用作增强体的陶瓷材料相比，金属基复合材料的塑性、韧性、可加工性要优越得多。

金属基复合材料的最初研制始于20世纪60年代，研究重点在钨丝或钢丝增强铜，硼纤维增强铝等连续纤维复合材料体系上，但因制备技术与成本的限制，当时未引起充分的重视。进入20世纪80年代以来，高新技术的迅猛发展对轻质高强、耐热等先进材料的要求越来越迫切，从而促进了金属基复合材料的研究与开发。与聚合物基复合材料相比，金属基复合材料除了同样具有高比强度、比刚度及低膨胀系数的特点外，依所用的基体金属不同，还能耐受300～1 200℃的高温。此外，在力学性能方面，金属基复合材料的横向及剪切强度较高，韧性较好。同时还具有不燃、不吸潮、高导热、高导电、无真空放气污染、不存在老化问题和抗辐射及耐磨损等优点，并且相对容易进行二次加工，这些都是聚合物基复合材料难以相比的。金属基复合材料的不足之处是其工艺成本较高、制备及加工工艺较复杂，还不够成熟等。在技术成熟程度、研发规模及技术应用水平上，该种材料明显落后于聚合物基复合材料。尽管如此，在涉及高温、高真空、高的散热要求等工况场合下，金属基复合材料仍具有很强的竞争力，有时甚至是无可替代的惟一材料。为此，一些发达工业国家仍大力进行研究和开发。例如，美国、日本已将金属基复合材料的研究列为21世纪新材料的开发重要项目。

金属基复合材料的潜在应用领域十分广泛，但基于成本的原因，已有的工程应用多局限于航空、航天及尖端武器等高技术领域。然而，令人欣慰的是以陶瓷颗粒增强铝合金为代表的低成本金属基复合材料正在步入商业化阶段，美、日等国目前已达到规模生产的水平。例如美国Alcan公司已在加拿大建立了用搅拌熔铸法制造颗粒增强铝基复合材料的工厂，设计年产量达12 000 t，材料价格仅为铝合金的2～3倍。因此完全可以用于交通运输工具、运动器械、微电子等民用方面，这将是金属基复合材料大规模产业化和实现广泛应用的先驱。

2　金属基复合材料的主要种类

金属基复合材料分类形式有两种，即依据增强体形式和基体合金类型划分。依据增强体形式划分，常见的复合材料包括连续纤维增强、短纤维增强、晶须增强以及颗粒增强四大类金属基复合材料。此外，还包括在基体内同时加入多种（两种或两种以上）增强体以及近些年才引起人们关注的三维网络（骨架）增强体等。

2.1　连续纤维增强金属基复合材料

用作金属基复合材料增强体的高性能纤维主要有：硼纤维、碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维等。复合材料中纤维的体积分数一般为30%～60%。在现有的各种类型的增强体中，高性能连续纤维具有最为明显的增强效果。但连续纤维增强金属基复合材料性能存在十分显著的各向异性。受纤维本身价格昂贵、复合及加工工艺成本高等因素影响，这类材料的成本很高。其制备方法主要有热压扩散结合和液态浸渗，由于受设备及其加压容量的限制，产品的大小和形状有很大的局限性，一般仅能得到平板状或低曲率板以及棒材、管材等形状较为简单的构件。受高成本及产品形状的局限性，连续纤维增强金属基复合材料的发展和应用受到严重限制。到目前为止，主要用于较少考虑成本的航天及空间等尖端领域，如航天飞机支架结构、卫星天线支架、空间望远镜构件等，它们对某一方面的比强度、比刚度及热膨胀系数要求十分苛刻，但构件的形状比较简单。

2.2　短纤维增强金属基复合材料

用于金属基复合材料增强体的短纤维主要有两类：天然短纤维制品及短切纤维。天然短纤维制品的长度一般为35～150 mm，短切纤维长度一般为1～50 mm。常用的短纤维品种有Saffil－Al_2O_3、Al_2O_3、SiO_2、SiC。尽管短纤维的增强效果与连续纤维相比有较大的差距，但是具有显著的的低成本优势，这不仅体现在短纤维本身的低成本上，还体现在其制备及加工的工艺成本远低于连续纤维增强金属基复合材料。短纤维增强金属基复合材料可采用比较常规的设备来复合加工。该种材料的性能特点是：与基体合金相比，材料的比强度和比刚度有较为显著的提高，尤为突出的是具有很高的耐磨性；其性能各向异性的倾向要远远小于连续纤维增强金属基复合材料。其主要应用领域为汽车工业（如活塞、连杆、活塞销等发动机零件）、电力工业（如高性能纤维－铜基复合材料点刷）等。

2.3　晶须增强金属基复合材料

采用具有高强度（几乎不含晶体结构缺陷、拉伸强度接近于完整晶体的理论值，可达几十吉帕）、高模量、耐高温等特点的晶须为增强体的复合材料为晶须增强金属基复合材料。常用的晶须有SiC、Si_3N_4、$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$（硼酸铝）、$K_2O \cdot TiO_2$（钛酸钾）等。晶须增强金属基复合材料的制备加工也可采用常规设备来进行。在性能方面，与短纤维增强相比，晶须增强复合材料的力学性能要高一些，同时也有一定程度的各向异性特点。此类材料多用于航空、航天等高技术领域，如飞机构架、推杆、加强筋等。

2.4　颗粒增强金属基复合材料

常用增强体颗粒有：SiC、Al_2O_3、TiC、TiB_2、AlN、Si_3N_4以及石墨颗粒等。获得增强体颗粒的方法有外加和原位自生。复合材料的制备与加工可采用常规设备进行。与其它类型金属基复合材料相比，其优势在于：性能各向同性，颗粒的价格最低，来源也最广，复合制备工艺最多样、最灵活，最易于成型和加工。颗粒增强金属基复合材料可以说是成本最低、技术最成熟、最有可能实现大规模商业化的金属基复合材料，同时也是目前成功应用实例最多、应用范围最广、最受瞩目的金属基复合材料类型。目前，应用范围不仅包括航空、航天及尖端军事领域，还可用于交通运输工具、微电子、体育器械、核工业等商业应用。

以基体合金划分的金属基复合材料常见的种类主要有：铝基、镁基、钛基、铜基、锌基以及金属间化合物基等。

2.4.1 铝基复合材料

铝合金具有密度低、塑韧性好、比强度高、冷热加工性能好的特点。因此，在金属基复合材料中，对铝基复合材料的研究最为广泛和深入，制造技术也相对成熟。同以其它金属为基体的复合材料相比，铝基复合材料的性能特点是轻质、高强、高韧性、导热性好；对其适用的制备方法多、工艺灵活性大、易于塑性加工、制造成本低。

2.4.2 镁基复合材料

镁是自然界中常用的最轻的金属材料，其密度仅为铝的2/3，但镁合金的低硬度、低强度、低模量、高膨胀系数等限制了它的应用。而镁基合金复合材料恰恰可以消除或减轻镁合金的这些不足，使之成为继铝基复合材料之后的又一具有竞争力的轻金属基复合材料。

2.4.3 钛基复合材料（titanium matrix composite）

铝基复合材料极限工作温度大致在350℃左右，不能满足高温高性能结构与动力装置的选材要求。20 世纪 80 年代中期开始，研制耐热金属基复合材料已成为重要方向，其中之一就是钛基复合材料，该材料的应用领域主要集中于飞行器及其发动机的耐热（600～900℃）零部件。

2.4.4 铜基复合材料

铜的导电性、导热性及塑性在金属中名列前茅，又属廉价金属，但其力学性能并不理想。在铜中加入增强体主要是为了提高其强度、刚度、耐磨性和降低热膨胀系数。这种复合材料主要用于电工及半导体工业。例如，以 Al_2O_3 - Cu 复合材料代替银基合金作电器触头，可以获得良好导电性和耐磨性；高性能短纤维 - 铜基复合材料可制作电刷；碳纤维增强铜基复合材料由于具有低的线膨胀系数、高导电率和高导热率等优异的物理性能，可用于电子器件的热控制，如散热基板等。

2.4.5 金属间化合物基复合材料

金属间化合物基复合材料常选用的增强体有 SiC、TiB_2、TiC 颗粒等，最常用的基体为 NiAl、TiAl 等。TiB_2 - NiAl、TiB_2 - TiAl 等复合体系相对较为成熟，制坯质量已达百公斤级。此外，SiC - $MoSi_2$ 等更耐高温的新体系也正在探索之中。此类复合材料的特点为轻质、高温性能好。主要应用背景为高温使用的轻质高强构件。

3 金属基复合材料主要品种介绍

3.1 颗粒增强铝基复合材料

颗粒增强铝基复合材料（Particle Reinforce Aluminum Matrix Composites, PRAMC）是在塑性良好的铝合金基体中加入或者通过化学反应（原位复合）形成刚性的陶瓷增强颗粒（表 14.4-1）或其他具有特殊性能的颗粒（如石墨颗粒）构成的材料，用以满足设计工程零件所需的力学、物理以及电磁、阻尼等特殊性能。颗粒增强铝基复合材料同时具备铝合金与增强颗粒的优点，具有高比弹性模量、高比强度、良好的塑性和较高的疲劳极限，以及耐高温、抗腐蚀等性能。同时，颗粒增强铝基复合材料还具备低密度、低热膨胀系数、良好的导热导电性能和高阻尼性能以及各向同性等（图 14.4-1，图 14.4-2）。与长纤维和晶须增强的金属基复合材料相比，颗粒增强铝基复合材料的基体合金和增强体比较容易获得，而且价格便宜。作为基体合金，铝及铝合金具有良好的物理性能与力学性能，其产量大，易回收，使用非常广泛；另一方面，增强颗粒也具备较大的产量，而且价格便宜。常用增强颗粒主要包括：SiC、Si_3N_4、Al_2O_3、TiC、TiB_2、AlN、B_4C 以及石墨颗粒或者金属颗粒等。这些增强颗粒分别具有很高的弹性模量和强度，良好的耐热性能，以及耐磨损、高阻尼、自润滑等一系列优良的力学、物理和电磁等特殊性能，可有效增强基体合金，使颗粒增强铝基复合材料能够满足工程设计的需要。

表 14.4-1　复合材料常用增强陶瓷颗粒物理性能

颗粒种类	纵弹性模量 /GPa	泊松比	体积弹性模量 /GPa	剪切弹性模量 /GPa	导热率 /W·(m·K)$^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	密度 /g·cm^{-3}
SiC	400	0.2	221	167	120	3.4	3.2
Al_2O_3	379	0.25	255	151	30	7	3.98
AlN	345	0.25	228	138	150	3.3	3.26
Si_3N_4	207	0.27	152	81	28	1.5	3.18

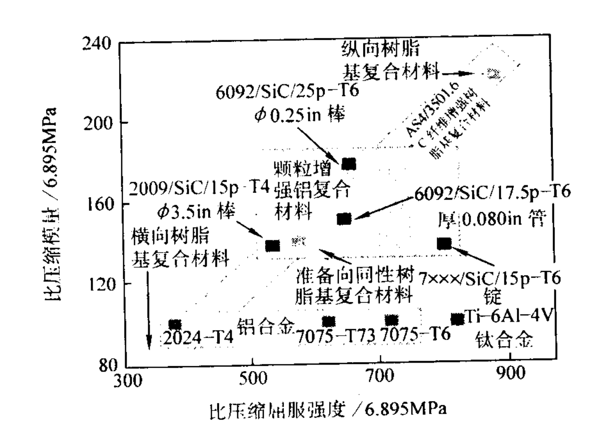


图 14.4-1　PRAMC 与钛、铝合金以及纤维增强树脂基复合材料的比强度、比刚度

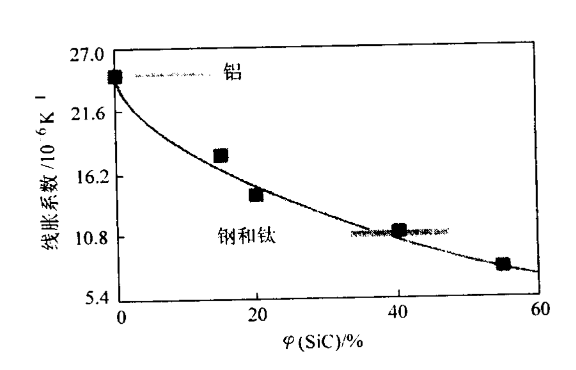


图 14.4-2　PRAMC 的热膨胀系数与增强颗粒含量关系

颗粒增强铝基复合材料制备较为容易，还可以采用传统金属材料所使用的常规手段进行加工，制备加工工艺稳定而且成本较低。颗粒增强金属基复合材料的制备方法主要包括：粉末冶金、搅拌铸造、压力铸造或无压浸渗、喷射沉积、原位反应（粉末法或铸造法）等。加工方法主要有：铸造成形、压力加工、特种铸造，还可以使用焊接加工工艺。另外，几乎所有目前的机械加工工艺都可以用来加工生产颗粒增强铝基复合材料。

3.1.1 颗粒增强铝基复合材料的制备工艺

颗粒增强复合材料的制备方法很多，最早的研究出现在20世纪60年代（表14.4-2）。不同制备工艺方法获得的颗粒增强铝基复合材料具备不同的性能和材料成本（见表14.4-3），因而复合材料的制备方法选择应根据不同的使用要求与生产规模决定。

表14.4-2 颗粒铝基复合材料制备方法发展状况

年份	生产单位	颗粒铝基复合材料	制备方法
1965	Inco. USA	Al/Gr	颗粒涂层与气体喷射
1968	IITK, India	Al/Al_2O_3	搅拌铸造
1974	IISc, India	Al/SiC	
1975	MIT, USA	Al/Al_2O_3	
1976	DWA, USA	Al/SiC	粉末冶金
1979	RRL, India	Al/TiO_2, Al/ZrO_2	
1979	USSR	Al/Gr	搅拌铸造
1983	Martin, USA	Al/TiC	XD工艺
1983	Dupont - Toyata	Al/Al_2O_3	压力浸渗
1984	Norsk, Hydro, Norway	Al/SiC	搅拌铸造
1985	Iraq	Al/MgO	搅拌铸造
1986	Dural, USA	Al/SiC, Al/Al_2O_3	真空搅拌铸造
1987	Comalco, Australia	Al/coated Al_2O_3	搅拌铸造
1988	Lanxide, USA	Al/SiC, Al/Al_2O_3	无压浸渗
1988	Drexel Univ., USA	Al/TiC	原位复合
1989	Honda, Japan	Al/Al_2O_3	压力浸渗

表14.4-3 制备颗粒增强铝基复合材料的几种主要方法比较

项目	液相法				固相法或固液法			
	搅拌铸造	浸渗法	喷射沉积	原位反应	粉末冶金	机械合金化	原位法	流变铸造
工艺复杂性	简单	较简单	复杂	较简单	复杂	复杂	复杂	较简单
能制备材料的种类	较多	较多	多	少	多	多	较多	较多
制备复杂形状零件能力	好	较好	较好	好	较好	较好	较好	较好
所制备材料的性能	低	低	较好	较好	好	好	好	较好
生产成本	低	较低	较高	较低	高	高	高	较低
材料可设计性	低	低	较高	低	高	高	较高	较高
可达到的生产规模	大	较大	较大	较大	大	较大	较大	大

（1）液相法

1）搅拌铸造（stir - casting） 搅拌铸造是通过机械或电磁装置高速旋转搅动铝合金熔液，同时加入经过表面处理的增强体颗粒，通过搅拌，使增强颗粒与铝合金熔液形成较均匀的混合，之后将混合液体通过重力铸造或压力铸造等方法制成复合材料的毛坯或零件（图14.4-3）。搅拌铸造具体可分为两种，即漩涡法和Duralcan法。漩涡搅拌工艺是利用机械或电磁搅拌在铝合金熔体表面产生漩涡，采用气体输送将增强颗粒沿着涡流边缘送入漩涡，在漩涡取得抽吸作用下颗粒被卷入熔体中。为了使颗粒能均匀分布在合金熔液中，需改善颗粒与基体合金的润湿性，这要求在合金熔液中加入表面活性元素（如镁），或在增强颗粒表面涂一层金属。该工艺适用于粒度较大的颗粒（> 50 μm）且体积分数小于10%。Duralcan法在20世纪80年代末开发成功，这种方法是在真空条件下对合金液体进行非常高速的搅拌，使增强体颗粒均匀分布于熔体中。Duralcan法不需要在合金熔液中添加特殊元素，因此基体合金可在很大范围内选择，而且颗粒表面不需要特别处理。该法所使用的颗粒粒度可以达到10 μm左右，颗粒体积分数可达到25%。

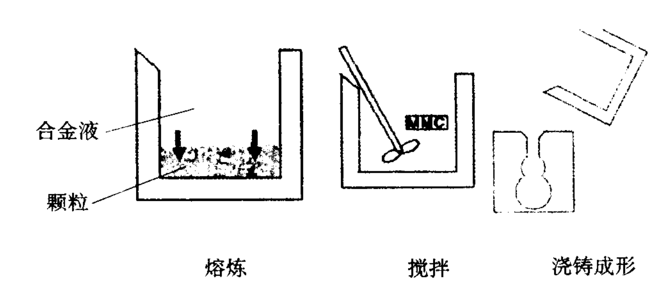


图14.4-3 搅拌铸造法制备复合材料

搅拌铸造采用常规的熔炼设备，生产工艺较简单，因此制备成本低廉，而且可通过特种铸造等方法获得各种复杂形状的零件，因此是制备颗粒增强铝基复合材料最实用的方法之一。Duralcan公司生产颗粒增强铝基复合材料已达到很大规模而价格也较便宜，约每公斤6美元左右。搅拌铸造方法利用了传统铸造法的优点，但同时面临一些问题。由于多数增强颗粒与铝熔体的润湿性较差，因此颗粒分布不是非常均匀，甚至存在团聚、偏析等。同时在较高的温度和较长的时间下，基体合金与颗粒之间容易发生化学反应，控制不当会侵蚀增强颗粒，同时形成脆性反应物，而较大的脆性反应产物极不利于复合材料的力学性能。另外，颗粒增多会引起熔体黏度的增加，对后续添加的颗粒会产生排斥，限制了颗粒加入量。因此搅拌铸造法制备的复合材料颗粒体积含量一般不会超过25%。搅拌铸造法制备的复合材料如果不经过后续处理如压力加工，晶粒组织会比较粗大而且不致密，材料强度较低。因此应用场合受到限制。近年来，国内外科研工作者对搅拌铸造法制备的复合材料开展了一系列处理工艺，如压力加工以及摩擦搅拌焊工艺，使搅拌铸造法制备的复合材料获得了良好的组织和性能。

2）浸渗法（infiltration） 该方法包括压力浸渗（如挤压铸造、气压浸渗）和无压浸渗。压力浸渗是通过外加压力将金属液浸渗到颗粒堆积的预制体中达到基体与增强体的复合。无压浸渗则是利用熔化的金属液与颗粒预制体的虹吸或毛细现象进行浸渗复合。浸渗法适合制备较高体积分数的颗粒增强复合材料（约35%～75%），不过通过对颗粒预制体进行特殊处理也可以制备体积分数相对较低的复合材料。

① 挤压铸造（squeeze casting） 将增强体颗粒制成或堆积成一定形状并具有一定强度的预制体，将预热后的预制体放入加热的压铸模具中，然后引入液体金属进行压力铸造，

在外加压力下金属液浸渗入预制体的间隙内并在压力下凝固制成复合材料毛坯或零件。挤压铸造可在大气环境中利用普通压力机实现。为了达到良好的浸渗，获得致密的材料，铝合金温度一般较高，以便具有良好的流动性。该法具有压力铸造的优点，制备效率高，而且材料较致密。由于在压力下复合，压力铸造可以有效解决由于基体合金与增强颗粒不润湿而产生的复合困难等问题。挤压铸造制备复合材料可进行大批量生产，被认为是金属基复合材料最有效的制备方法之一。一般来说，挤压铸造法获得的金属基复合材料零件的力学性能优异，但零件的形状、尺寸在很大程度上受设备规模及其压力容量以及复杂结构预制体在高压下易变形破坏等因素的限制。

② 气压浸渗（pressure infiltration）　在真空（或惰性气体保护）的密闭容器中预热颗粒预制件，同时熔化基体合金并升温至所需的温度，然后通入高压惰性气体（常用氩气或氮气）使液态金属在气压下渗入预制件的间隙中，从而制备出金属基复合材料。真空（或气体保护）的采用可有效地防止加热过程中增强颗粒与基体合金的氧化，并由此改善浸润性，从而显著减少复合材料和制品中的缺陷。该方法不受模具与预制件形状的限制，能制造出形状较复杂的、性能优异的金属基复合材料零件。此方法的缺点是由于施加的压力较小，难以制备大型构件，且生产效率较低。

③ 无压浸渗　该方法利用虹吸或毛细现象，使熔融金属液在真空环境下，无需外加压力自发渗入颗粒构成的多孔预制体间隙中，待冷却凝固后，获得致密的复合材料（图14.4-4）。由于无需外加压力，因此对设备的要求较低，而且易于制备大尺寸构件，并且预制件不易受到变形破坏，使该工艺的应用范围得到扩大。

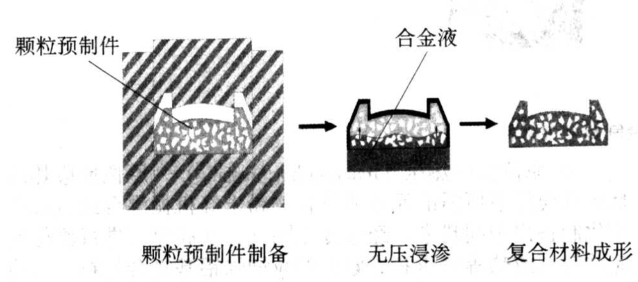


图 14.4-4　无压浸渗法制备复合材料

无压浸渗是全新概念的低成本复合工艺，有着强大的市场竞争力。因此，尽管该技术从诞生至今只有短短的10年左右的时间，它却迅速地步入了工程化和商业化阶段，已有电子封装、汽车刹车片等产品相继问世，并已初步实现了规模生产。在此，美国Lanxide公司具有比较成熟的工艺，由于其重要性，美国国防部将其列为非转让技术。我国已开始对该技术进行较系统的研究，并已取得了很大进展。

3）喷射沉积（spray forming）　将强化相颗粒通过气体输送并与雾化的金属液滴混合沉积成复合材料坯锭（图14.4-5）。在高速气流的推动下，具有一定动量的粒子与金属液强制复合，使颗粒与金属液滴共同堆积，即使颗粒与铝合金不润湿，也能有效地分散在铝合金基体中。由于喷射沉积具有快速凝固的特点，颗粒不会在凝固过程中发生偏析。另外，铝合金基体具有细小的晶粒和第二相组织，有利于材料的力学性能。利用快速凝固的特点，喷射沉积十分适合于制备耐高温铝基复合材料。喷射沉积所需的设备较复杂，而且操作难度较大。增强颗粒要在整个复合材料坯锭中达到均匀的分散，关键在于如何使颗粒输送速度与铝液雾化沉积速度一致而且各自不能发生变化。实际上，要达到这样的效果十分困难，因此目前使用喷射沉积方法制备的复合材料在颗

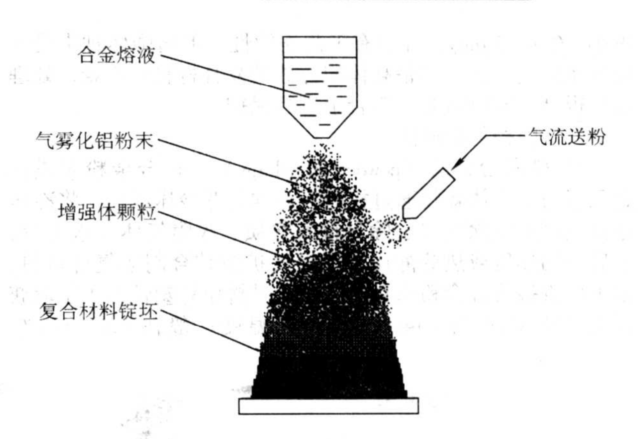


图 14.4-5　喷射沉积制备复合材料

粒分布均匀性方面还需有较大提高。

4）原位复合工艺　原位复合（in－situ synthesis）是通过在合金熔液中添加某种特定反应物，在高温下通过合金液与反应物之间的化学反应在基体合金中形成增强体。原位反应所形成的增强体一般是金属间化合物或各种陶瓷。通过原位反应形成的增强体与基体合金界面上没有杂质，甚至存在共格关系，是复合材料中最理想的界面结合，非常有利于复合材料性能。原位反应工艺制备复合材料需要合理选择合金与反应物体系并仔细调整与控制工序和工艺参数，才能形成所需的增强颗粒类型。很多陶瓷相在原位反应中容易生长成为晶须而不是颗粒，比如硼化钛等。而且，由于铝合金非常活泼，容易与很多元素反应，要生成所需的增强体颗粒，需要调节反应温度、时间等。常见的方法有金属熔体直接氧化或氮化法、气－液反应法（VSL法）、反应喷射沉积法等。

① 接触反应法　接触反应法首先将反应剂元素粉末混合均匀并冷压成块体，然后将块体压入铝合金熔液中，在合金液的温度下反应生成所需的增强体颗粒，经过搅拌等方法使增强颗粒分散到铝合金中而得到复合材料。这种工艺路线采用了铸造的优势，而原位生成的颗粒与基体合金具有较好的润湿性（与搅拌铸造相比），颗粒更容易分散。接触反应法一般可制备TiCp/Al，Al_2O_3－TiB/Al复合材料等。

② 直接氧化（或氮化）法（directed metal oxidation，DIMOX）　20世纪80年代美国Lanxide公司提出利用熔融铝合金金属直接与氧气（空气）或氮气反应制备铝基复合材料的方法。反应自生的氧化铝和氮化铝的体积分数可以通过调节工艺温度等工艺条件方便地控制。该方法成本低，工艺简单，可以获得陶瓷颗粒增强的铝基复合材料。

直接氧化或氮化法温度一般不超过1 250℃，无需压力成形，对设备没有特殊要求，以铝合金与气体作为原材料，无需细小的高纯氧化铝粉或氮化铝粉，而且界面结合与润湿性能良好，有利于材料的性能。

③ 气－液反应法　气液反应法是由Koczak等人发明的专利技术，最早用于制备钛基复合材料。其原理是将含碳和含氮惰性气体通入到高温钛合金熔液中，利用气体分解生成的碳和氮与钛发生化学反应，生成稳定的TiC和TiN颗粒。

在该技术中使用的载体为氩气，含碳气体一般为甲烷等有机物；含氮气体一般用氮气或氨气。以上气体在不同温度下分解，一般在1 200～1 400℃左右。在反应过程中分解出的碳存在于氩气泡中，碳和金属的反应发生在气泡的界面上，并受碳在气泡中的扩散速度以及气泡在熔体内存在的时间共同控制。现在气液反应技术已经推广用于制备铝基复合材料。增强体除了TiC、TiN外，还可以生成SiC、AlN以及其它化合物。

该技术可以快速制备增强体，而且界面洁净、颗粒粒度

细小（0.1～5 μm），并具有工艺连续性，但增强体种类受反应体系限制，而且制备高体积分数的复合材料较困难，处理温度很高，同时需要对铝合金进行保护。

（2）固相与固液法

1）粉末冶金法（powder metallurgy）　铝合金粉末或合金元素与增强体颗粒通过机械混合均匀并冷压成坯，将冷压坯锭经过真空除气以去除易挥发物质、吸附气体与水分等，最后采用热压或热等静压方法通过扩散结合制成复合材料，也可以直接将混合粉末在高温下通过挤压等塑性加工手段获得坯锭或零件（图 14.4-6）。热压温度一般在 0.6～0.9T_m（T_m 为铝合金熔点），因此粉末冶金法既可以被认为是固相法也可以是固液法。粉末冶金法所制备的颗粒增强铝基复合材料具有十分均匀分散的颗粒分布和细小的晶粒组织，对铝合金和增强颗粒种类基本没有限制，而且可以任意调整增强颗粒的含量、尺寸和形貌等，大大地提高了复合材料的可设计性。另外，通过粉末冶金法制备的复合材料具有良好的力学物理性能，而且质量稳定。这些综合优势是液相法不能比拟的。然而，粉末冶金所需的原材料粉末价格较高，制备工序较复杂（尤其是制造复杂形状的零件时），因而制造成本较高。

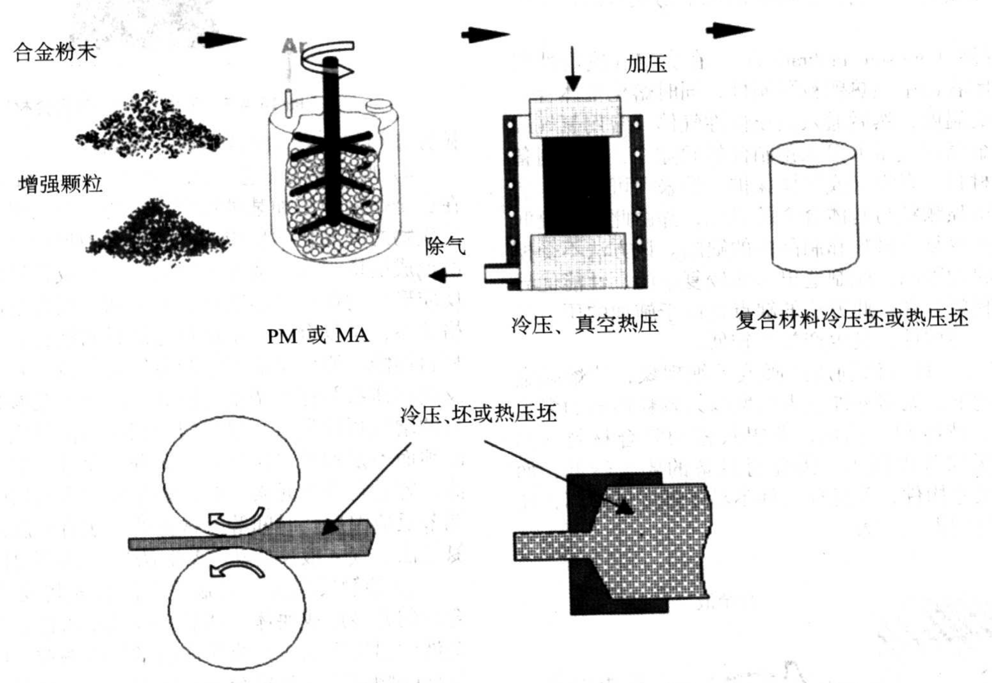


图 14.4-6　粉末冶金制备复合材料

粉末冶金法制备的颗粒复合材料大多具有较好的塑性加工性能，可以挤压成为型材、轧制成板材以及锻造成各种形状的零件。经过二次塑性加工，复合材料的组织更加致密，而且颗粒分散均匀性得到提高。目前粉末冶金制备颗粒增强铝基复合材料在国外已经进入商业化阶段，如美国的 DWA 公司已经具备很大的生产规模和丰富的产品规格。

2）机械合金化（mechanical alloying）　机械合金化方法是在常规的粉末冶金法基础上发展起来的一种比较典型的制备颗粒增强铝基复合材料的方法。机械合金化制备铝基复合材料可以使用铝合金粉末与增强颗粒或原位反应体系所需的粉末（如铝粉末与钛粉末制备 Al_3Ti/Al），通过高能机械球磨，将增强颗粒均匀地分散到铝合金粉末中，或者使反应体系元素粉末在机械能作用下发生原位反应，生成增强体颗粒并均匀弥散地分布在铝合金粉末中。然后将机械合金化制备的粉末进行热压或热等静压成复合材料。与传统的粉末冶金法相比，机械合金化能够把细小（可达到纳米级）的增强体颗粒快速均匀地分散到铝粉末中，十分有利于制备超细小颗粒增强的铝基复合材料。此外，机械合金化使合金粉末内产生大量缺陷并储备了很大能量，这使原位反应在常温下就能进行并获得反应产物，而且在热压过程中可得到细小的晶粒尺寸。此外，在机械合金化过程中形成的过饱和固溶体在随后的热加工过程中会脱溶分解，生成弥散细小的金属间化合物粒子。机械合金化法需要高能球磨设备，另外，球磨过程中铝粉末需要气体保护避免氧化，而且球磨工艺较复杂，因此，制备工序比粉末冶金法复杂。

3）原位反应热压（reaction hot pressing）　原位反应热压是将反应体系所需的元素或化合物粉末经机械混合或机械合金化制备出中间粉末，经过冷压除气，在高温下进行原位反应并热压或热等静压制成原位颗粒增强铝基复合材料。原位反应一般在较高温度下发生，生成的原位颗粒细小弥散而且界面洁净，因此原位反应制备的颗粒增强铝基复合材料的力学性能较高。通过改变反应温度能调整增强颗粒的尺寸大小。原位反应热压法要求控制反应温度与速度，而且反应体系决定了增强体的类型和形貌，因此不如普通的粉末冶金法灵活。

4）流变铸造　流变铸造是建立在传统的搅拌铸造工艺基础上发展起来的，即半固态铸造。在铝合金的固液两相区对合金进行电磁或机械搅拌，通过晶粒相互研磨使其变为等轴晶，在搅拌同时加入增强体颗粒，将搅拌均匀的半固态浆料进行压力铸造或浇铸形成复合材料坯锭或零件。由于半固态浆料具有较高的黏度，而且凝固的晶粒也有利于阻碍由于颗粒与铝液不润湿造成的上浮或下沉。半固态铸造既具有搅拌铸造的优点，如成本低、可制备形状复杂的零件等，同时又能比较有效地分散颗粒。流变铸造工艺仅适用于凝固区较宽的合金，但由于搅拌时间较长，也存在界面反应难以控制的问题。另外，在半固态浆料中也有局部颗粒偏析等问题。

5）XD™法（放热弥散法，exothermic dispersion）　这是美国 Martin Marietta 实验室于 1987 年开发出来的熔体原位复合技术，它是利用液态－固态之间的放热化学反应，而在金属或金属间化合物基体中原位生成弥散分布增强体。将能反应生成增强体的反应物元素粉末与铝基体合金粉末混合均

匀，然后将混合物经过冷压加热到基体合金熔点以上，反应剂元素以熔体为介质通过组元之间的扩散发生放热化学反应，产生自生增强颗粒并得到铝基复合材料。XD™法制备的增强体尺寸一般为 0.1～2 m，也可以通过调节加热温度将增强体尺寸加以控制。该工艺最先用于制备 TiB_2 增强的 Ti、Ti_3Al 和 TiAl 混合物基体复合材料。现在，通过 XD™法已成功地制备出性能优异的 TiC－Al、TiB_2－Al 复合材料。

3.1.2　颗粒增强铝基复合材料的成形与加工

与未增强的铝合金相比，由于增强体颗粒（多数为刚性的陶瓷颗粒）的存在，复合材料具备较高的弹性模量、强度以及硬度等，但同时复合材料的塑性和韧性也有所下降。由此改变了复合材料的塑性加工性能。另外，含增强体的铝液黏度高，铸造成形时流动性能较差；高体积分数陶瓷颗粒增强的铝基复合材料通常硬度较高、耐磨性好，因此机械加工性能比未增强的铝合金要差。

（1）铸造成形

这里所指的是增强体与基体合金完成复合过程之后所进行的单纯以成形为目的的铸造工艺，不包括浸渗等制备、成形一体化工艺。复合材料的流动性一般较基体合金差，其流动性能可表示为：

$$L = \frac{UR\rho}{h}\left(c\ln\left(\frac{\Delta T'}{\Delta T_0}\right) + H\int\frac{\partial f}{(T - T_m)}\right)$$

式中，L 为流动长度；U 为流动速度；R 为铸件的模数；h 为铸件与铸型之间的热交换系数；f 为固相分数；ρ 为材料密度；$\Delta T'$为浇铸温度与铸型温度差；ΔT_0 为材料的零流动线温度与铸型温度差；c 为材料比热容；H 材料的凝固潜热。

由此可见，复合材料的流动性影响因素可分为过程参数（浇铸温度、铸型温度、充型速度等）和材料本身的物理性质（比热容、密度、潜热）。因此，适当的铸造条件对于获得合格的复合材料铸件十分重要。目前采用较多的是挤压铸造、真空吸铸等方法。

1）熔模精铸（investment casting）　对于可重熔铸造的颗粒增强铝基复合材料，可以采用传统的熔模精密铸造技术来获得精密铸件。该成形工艺的主要特点是可以生产形状复杂、薄壁、表面光洁、无余量或少余量的颗粒增强铝基复合材料，减少机械加工量和大幅度降低铸造成本。该工艺获得的复合材料精密铸件表面粗糙度和尺寸精度可与相应的基体合金精密铸件相当。

2）真空吸铸　对放置铸型的工作室抽真空，使含增强体的复合熔体在真空所引起的负压作用下充填铸型。真空吸铸消除了铸型内的气体，避免了在大气下浇注时铸件中常形成气孔缺陷，从而提高铸件内部质量。真空吸铸还可以提高复合熔体的充填能力，弥补复合熔体流动性差的缺点，可浇注复杂形状零件及薄壁件。真空吸铸工艺的浇注系统简单，通常可与精密铸造工艺相结合使用，如采用熔模壳型、石膏型等，主要用于制造复杂薄壁的精密铸件（图 14.4-7）。

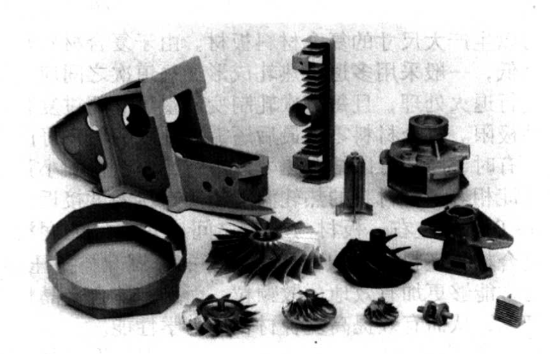


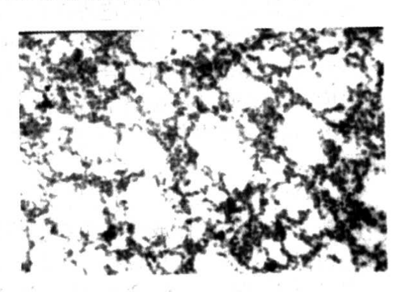
图 14.4-7　各种复杂形状的复合材料

3）挤压铸造　在高压下将液态或半固态的复合材料混合熔体注射入模具型腔获得零件。这种成形工艺一般在复合材料二次重熔后进行，也可在搅拌铸造或半固态铸造获得复合材料浆料后进行。挤压铸造获得的复合材料具备压力铸造的优点，十分适合制备铝基复合材料零件。

（2）塑性成形

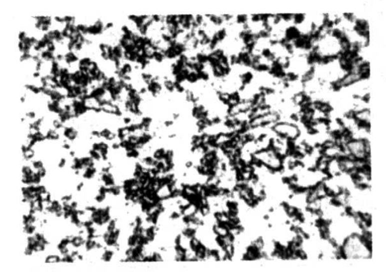
目前对颗粒增强铝基复合材料的塑性加工一般是对以变形铝合金为基体开展的。如果基体合金为铸造铝合金，则要求其第二相尺寸细小并弥散分布在基体中。塑性变形可提高颗粒增强铝基复合材料坯锭的致密度，而且改善颗粒在铝基体中的分散状况。同时，陶瓷颗粒等硬质点在基体合金塑性流动时会阻碍位错运动，从而提高了位错密度，因此陶瓷颗粒增强的铝基复合材料在热加工时通常会产生动态再结晶等现象，从而细化了基体合金晶粒。

1）挤压（extrusion）　将挤压筒内的复合材料通过平模或锥模挤出成异形材或棒材。复合材料在挤压过程中，处于三向压应力状态，因而提高了塑性变形能力。因此，多数颗粒增强铝基复合材料都可以通过很大的塑性变形获得棒材、线材、异形材。挤压既可以在普通的金属挤压机上进行，也可以在普通压力机上通过简单的模具加以实现。挤压工艺可以直接用于混合粉末或复合浆料以获得复合材料。由于颗粒增强铝基复合材料的高温性能比未增强的基体合金高，而且刚性的增强颗粒限制阻碍了基体合金的流动，因此复合材料的挤压温度要比相应的铝合金高，而加压速度也应适当减小。同时，根据增强颗粒体积分数变化，还应选择较大吨位的压机。在模具的选择方面，当挤压比较高时，应该选择过渡圆滑的流线型模具并加以润滑。挤压改善了颗粒分布的均匀性（图 14.4-8），使颗粒沿着挤压方向分布，还能使细小的孔洞等缺陷得以焊合，对于粉末冶金法制备的复合材料，还可以破坏铝粉末表面的氧化膜，提高铝粉末之间的结合强度，进而提高材料的性能。另外，大量的试验表明，颗粒增强铝基复合材料在一定温度和速率下挤压，基体合金内会产生动态再结晶，使晶粒得到细化。





热压态　200×



挤压态（横向）　200×

图 14.4-8　15%SiCp/2024Al 复合材料的金相

2）轧制（rolling）　利用旋转轧辊对颗粒铝基复合材料轧制可以生产大尺寸的复合材料板材。由于复合材料塑性较铝合金低，一般采用多道次热轧成形。每道次之间应对复合材料进行退火处理，且每道次轧制变形量不能超过复合材料的塑性极限。复合材料零件最后还需冷轧以获得良好的表面质量。有时，冷轧可以结合热处理进行，以获得细小弥散的时效沉淀相。复合材料的热轧温度与热挤压温度接近，一般在0.5～0.7T_m左右。板材与轧辊之间应有良好的润滑，比如在复合材料坯料上下包覆塑性良好的金属。与挤压相比，轧制通常能够更加有效地分散颗粒，而且基体合金晶粒有明显的细化，从而有效提高复合材料的力学性能。

3）等温模锻（isothermal forging）　等温模锻是制备颗粒增强铝基复合材料零件的重要手段。通过锻造，复合材料可以成为各种具有复杂形状的零件。复合材料在等温过程中变形，可以保持良好的高温塑性，有利于塑性流动充填模腔。但是由于高体积分数的复合材料具有比较高的变形抗力，对模具和设备的要求较高，锻造时，模具表面一般需要润滑。等温模锻温度不应太高，以避免热裂以及晶粒长大，一般应处于动态再结晶或回复温度内，有利于降低材料的变形抗力，并获得较大的延伸率（图14.4-9）。等温模锻一般需要多个工序，即对复合材料坯料进行开坯、预锻、终锻，最终使复合材料成形。近年来，颗粒增强铝基复合材料的超塑性研究取得大量成果，使复合材料的超塑性模锻也成为可能，这将有利于复杂形状零件的近净成形。复合材料的模锻适合大批量的零件生产。

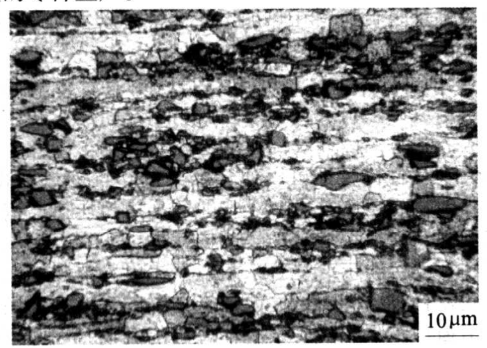


图14.4-9　等温模锻后的再结晶组织

4）超塑性成形（superplastic forming）　粉末冶金法制备的颗粒增强铝基复合材料与经过热机械加工的铸造法制备的复合材料具有细小的晶粒组织，在较高的温度（0.5～0.9 T_m）和应变速率（0.01～10 s^{-1}）下会产生非常高的拉伸塑性（100%～1 500%）（表14.4-4），复合材料在超塑性变形时抗力非常低，而且没有局部不均匀变形，因此超塑性是一种最具备优势的加工手段。超塑性加工同时也是一种近净成形技术，而且有利于加工薄壁零件，比如超塑性焊接等。国外已采用超塑性成形工艺成功地生产了10%SiCp－7064Al机翼前缘肋条板和正弦波桁条。

表14.4-4　几种典型复合材料的超塑性延伸

材料	温度/℃	应变速率/s^{-1}	伸长率/%
Cast 15%SiCp/6061	516	2×10^{-4}	450
Cast 15%SiCp/2014	480	4×10^{-4}	349
Cast 15%SiCp/7475	515	2×10^{-4}	310
PM 20%SiCp/2124	531	10^{-1}	400

（3）连接技术

连接技术是获得复杂与大型结构的必要手段。另外，连接技术还可用于零件部分宏观缺陷的修补。对复合材料而言，由于增强体颗粒的加入，改变了复合材料组织均匀性，使常用的连接技术基本不适用或者需要调整改动。在焊接加工时，熔化区内的增强体颗粒会发生偏析等，因此焊缝质量差而且成为薄弱环节。因此，一般都倾向于采用可使焊合区较窄的工艺，如钎焊、摩擦焊、激光或电子束焊等连接技术。与液态连接工艺（熔焊）相比，金属基复合材料固态连接工艺可以避免增强颗粒的偏析和过度的界面反应。目前，颗粒增强铝基复合材料的连接技术还在研究发展，最具可能进行生产的是摩擦搅拌焊。

在选择金属基复合材料的连接技术方法和确定、改进技术参数时，应着重考虑三方面的因素：增强体类型与含量；基体合金的熔点；热能控制。这些因素的一般影响规律应遵循的原则是：增强体体积含量越高，可用的传统连接技术种类越少。为了防止增强体与基体合金之间化学反应，连接时的温度不宜过高，特别是在基体合金熔点较高的情况下，尽量不选用熔焊技术；可采用自动焊接或其他特殊的连接技术，以保证工艺时间尽可能的短、热能输入尽可能的少。

（4）热处理技术

多数颗粒增强铝基复合材料的力学性能可以通过热处理得到大幅度的改善，这主要是由于基体铝合金通过热处理可得到强化。复合材料中的增强颗粒会显著影响铝合金基体的固溶时效行为，因此颗粒增强铝基复合材料的热处理制度将不同于其基体合金。

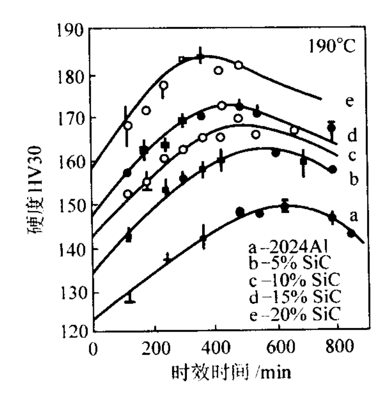
1）固溶强化处理　通常铝合金固溶处理后需要时效，这里所指的固溶处理是指纯铝基体复合材料与单相铝合金基体复合材料的淬火处理。复合材料在淬火过程中，由于颗粒与基体合金的热膨胀系数差别较大，通常会在基体合金内形成大量位错，从而达到强化效果。对单相铝合金而言，还有溶质原子的固溶强化。这是金属基复合材料所特有的热处理方法。

2）时效处理　对于可时效强化铝合金基体的复合材料，经过固溶处理后，在随后的人工时效或自然时效过程中，过饱和溶质原子从固溶体中脱溶形成沉淀强化相，从而强化基体合金。复合材料中界面处一般存在溶质原子偏聚，另外，固溶淬火使界面处形成较高密度的位错，这些因素显著影响了复合材料中沉淀强化相的析出与长大。

与对应的基体合金相比，复合材料的时效动力学行为加速。动力学本质为形核激活能的下降，用扫描差热分析检测可发现析出相形成温度的降低。因此，在同样的时效温度下，颗粒铝基复合材料达到峰时效所需的时间要比基体合金短，另外有时还需配合比基体合金更高的固溶温度。研究表明，Al－3.5%Cu合金190℃人工时效的峰时效时间约为60 h，而6%～20%SiCp/Al－3.5%Cu复合材料190℃人工时效的峰时效时间则大幅度地提前到16～20 h（图14.4-10）。

3）反应强化　这是金属基复合材料所特有的一种热处理制度。通过较高温度下的保温使增强体与基体铝合金之间发生化学反应，从而促进界面结合以达到强化效果。根据反应的程度可将这种处理制度分为两种类型，一是通过适当的界面反应来提高界面结合程度，从而提高金属基复合材料的强度，二是通过颗粒与基体合金之间严重的化学反应形成大量的可起到增强作用的新相，从而提高金属基复合材料的强度。

4）均匀化处理　与对应的未增强的基体合金相比，金属基复合材料基体成分与组织的不均匀性要大一些，如出现较为粗大的金属间化合物。因此，有时需要进行时间较长的均匀化处理，如对20%SiCp/2124Al复合材料所进行的490℃、96 h保温后空冷处理，处理后复合材料的拉伸性能及疲劳性能得到了显著提高。此外，也可通过适当提高时效析出硬化处理温度来起到一定的均匀化作用。



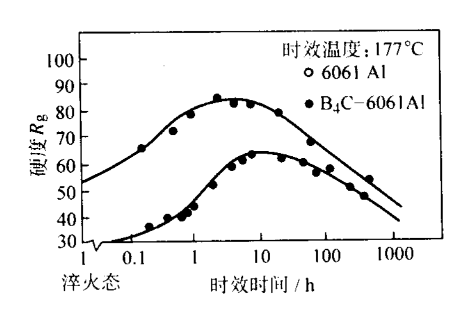
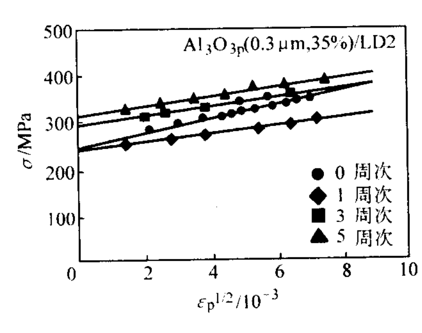


图 14.4-10 体积分数对复合材料时效时间的影响

5）尺寸稳定化处理 低热膨胀系数和高弹性模量的颗粒铝基复合材料可用作精密仪器的零件，这需要复合材料具有良好的尺寸稳定性。消除、降低或稳定复合材料内的残余应力水平是提高尺寸稳定性的主要途径。因此，对仪表级的复合材料零部件通常进行高低温循环等尺寸稳定化处理，以消除或减小复合材料中的残余应力（图 14.4-11）。



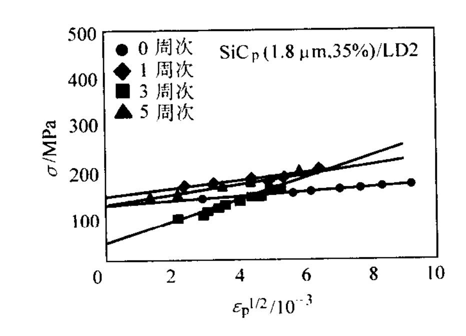


图 14.4-11 经过不同次数循环热处理后复合材料的 σ-$\varepsilon_p^{1/2}$

（5）机械加工与表面处理

复合材料经过铸、锻、焊等热加工成形后，通常需要经过机械加工达到所需的精度，根据使用要求还需要对复合材料零件表面进行处理。

1）机械加工 一般的颗粒增强铝基复合材料都可以在普通的机床上进行机械加工，但复合材料的机加工有其特殊性。主要表现为：①与基体合金相比，加工难度要大得多，成本也高得多。陶瓷颗粒增强铝基复合材料的耐磨性较好，当陶瓷颗粒含量较高时，刀具磨损快，因而需要耐磨的刀具。粗颗粒（15～40 μm）多晶金刚石（PCD）刀具曾被认为是加工金属基复合材料零件最高效低成本的刀具。采用该种刀具的典型切削工艺制度为：切削速率 300～700 m/min，走刀速度 0.1～0.5 m/rev，进刀量最大可达 2.5 mm。1994 年以来，化学气相沉积（CVD）金刚石涂层硬质合金刀具的应用明显增多，大有取代多晶金刚石刀具的趋势。在对高硬度、高耐磨性金属基复合材料零件的切割、钻、铣、车、磨加工中，金刚石涂层硬质合金刀具比多晶金刚石刀具的寿命高 2～4 倍，有更高的切削速度，并可改善加工性能。此外，较便宜的陶瓷刀具如立方氮化硼刀具也比较常用。②高体积分数颗粒铝基复合材料具有一定脆性，在加工螺纹和小孔等形状时，每次进刀量应小一些，另外还需润滑等。

其他特殊的加工方法如电加工及液态喷流（含悬浮磨料）切割等特种加工方法也都适用于金属基复合材料，但由于成本等因素的限制，只能作为一种辅助的加工手段。

2）表面处理 通常用于铝合金的表面处理技术都能用于以该合金为基体的复合材料，但工艺参数要作适当的调整。根据应用背景及使用性能要求，铝基复合材料通常需进行表面处理。例如，根据微波功率器件要求，可以对复合材料电子封装件表面镀涂（电镀或化学镀）Ni－Au 双层金属；对将用于空间光机结构的复合材料构件，可以进行表面阳极氧化及发黑处理，以防止其反射光线；对用于腐蚀环境的金属基复合材料零件，在其表面形成稀土转化膜，或激光熔覆铜基耐蚀合金层。针对特定的零件，表面处理一般与复合材料设计加工相互协调，使材料既能满足除表面以外的使用要求，又能达到良好的表面处理质量。

3.1.3 颗粒增强铝基复合材料的性能

（1）颗粒增强铝基复合材料室温力学性能

非连续增强金属基复合材料的力学性能可以用混合法则估计：

$$\sigma_c = B\sigma_t V_f + \sigma_m(1 - V_f) \quad (14.4\text{-}1)$$

$$E_c = BE_t V_f + E_m(1 - V_f) \quad (14.4\text{-}2)$$

其中，σ_c、E_c 为复合材料强度、弹性模量；σ_t、E_t 为增强体颗粒强度、弹性模量；σ_m、E_m 为基体合金的强度、模量；V_f 为体积分数；B 为增强体分布系数，当颗粒随机分布时，B 为3/8。式（14.4-1）、式（14.4-2）表明复合材料的力学性能与基体合金、增强体颗粒紧密相关。实际上，颗粒增强复合材料的力学性能还和颗粒形状、尺寸大小以及材料制备方法有关。以下分别将液相法和固相或固液法制备的复合材料力学性能作介绍。

1）液相法制备的复合材料力学性能 表 14.4-5 列出液相法制备的颗粒增强铝基复合材料的力学性能。

2）固相法与固液法制备的复合材料力学性能 表 14.4-6列出固相－固液法制备的颗粒增强铝基复合材料力学性能。

表 14.4-5 液相法制备的颗粒增强铝基复合材料力学性能

材 料	屈服强度 /MPa	断裂强度 /MPa	伸长率 /%	弹性模量 /GPa	制备方法
20% Al_2O_3/Al	116	142	1.1		搅拌铸造
10% SiC/6061	409	439	10		喷射沉积挤压
20% TiB_2/Al－5.5Cu	382	452	14	109	原位反应喷射沉积挤压
20% TiB_2/Al－5.5Cu	313	400	2.3	93	原位反应搅拌铸造
8% Al_2O_3/Al－15Cu*	210	256	0.84		原位反应喷射沉积挤压
15% SiC/7075	611	685	1.6	96	喷射沉积挤压轧制
20% SiC/Al－4.7Cu－1.73Mg	432	537	4.86	109.3	喷射沉积挤压
30% SiC /A359		382	0.4	125	无压浸渗
51% Al_2O_3/Al－10Mg		531	0.63	161	无压浸渗
11% SiC/Al－4Cu	301	422	10		喷射沉积挤压
17% Al_2O_3/Al－4Cu	299	411	6.5		喷射沉积挤压
45% Al_2O_3/Al－10Mg		378	1.96	121	浸渗搅拌铸造
4% TiC/Al－9Si－1.4Cu－0.5Mg		354	3.2		原位反应挤压铸造
15% SiC/Al－7Si－0.3Mg		296	0.7		低压铸造
25% Al_2O_3/7033		180		100	搅拌铸造
30% SiC/4040		225		127	搅拌铸造
38% SiC/7027		220		137	无压浸渗
40% SiC/LD2	408	422	0.9	138	压力铸造
10% Al_2O_3/6061	297	338	7.6	81	搅拌铸造
20% Al_2O_3/6061	359	379	2.1	99	搅拌铸造
10% Al_2O_3/2014	483	517	3.3	84	搅拌铸造
20% Al_2O_3/2014	403	503	0.9	101	搅拌铸造
10% SiC/A356	283	303		81	搅拌铸造
15% SiC/A356	324	331	0.3	90	搅拌铸造
20% SiC/A356	331	352	0.4	97	搅拌铸造
5% TiC/Al－4.5Cu	295	328	3.1		搅拌铸造
10% TiC/Al－4.5Cu	346	369	2.5		搅拌铸造
12% AlN－TiC/Al	293	388	5	105	气液反应
9.5% AlN－TiC/Al	229	325	6	93	气液反应

注：1. 表中所有以变形铝合金为基体的复合材料都经过T6处理，“Al”为纯铝。
2. 增强体颗粒百分数均为体积分数，标明“*”者为质量分数。

(2) 金属基复合材料的高温力学性能

通常颗粒增强铝基复合材料在较低温度下（＜200℃）强度高于未增强基体合金（表 14.4-7）。然而，在高温环境下使用的材料要求更高的高温力学性能。近年来，以耐高温铝合金为基体的复合材料得到研究发展（表 14.4-8，表 14.4-9）。研究表明，颗粒增强耐高温铝基复合材料具有很优良的综合性能（图 14.4-12，图 14.4-13，图 14.4-14）。

(3) 颗粒增强铝基复合材料的物理性能

颗粒增强铝基复合材料具有良好的导电性、低热膨胀系数、高导热率等（表 14.4-10），十分适合作为仪表、封装材料。

(4) 颗粒增强铝基复合材料的抗疲劳性能

颗粒增强铝基复合材料的抗疲劳性能比基体合金要好，这主要是由于复合材料具有比铝合金更高的弹性模量，而且复合材料中的陶瓷颗粒能够阻碍位错滑移以及颗粒具有承受载荷的作用等。因此，不同的颗粒尺寸与热处理状态对复合材料的疲劳性能有所影响（图 14.4-15～图 14.4-18）。

3.1.4 颗粒增强铝基复合材料的应用

综上所述，颗粒增强铝基复合材料具备良好的综合物理、力学性能，在工程实际中可以作为机构材料或功能材料使用。目前，国外在航天航空、高技术武器、交通运输、电子仪表以及体育娱乐用品方面大量使用颗粒增强铝基复合材料（表 14.4-11），同时也推动了复合材料的研究发展。我国近年来在颗粒铝基复合材料方面取得突飞猛进的发展，材料的研制达到国际先进水平。目前，已有几种典型的陶瓷颗粒增强铝基复合材料在航天航空领域得到初步应用。

表 14.4-6　固相－固液法制备的颗粒增强铝基复合材料力学性能

材　料	屈服强度/MPa	断裂强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa	制备方法
5% Al_2O_3p/Al①	59	105	22		粉末冶金热压
10% Al_2O_3p/Al①	61	117	15		
20% Al_2O_3p/Al①	107	131	1		
30% Al_2O_3p/Al①	106	123	1		
17%SiC/2024	400	600	6	103	粉末冶金热压挤压
13%SiC/Al－2Li	500	550	2.3	100	
15%SiC/6061	405	460	7.1	98	
20%SiC/6061	415	498	6	97	
15%SiC/2124	462	592	7	106	
20%SiC/2124	500	612	6	112	
25%SiC/2124	414	565	5.6	114	
30%SiC/2124	430	584	2.0	129	
20%SiC/6092	406	461		100	
20%SiC/2009	421	572	5.3	109	
20%SiC/7090	655	724	2.5	103	
40%SiC/6061		480	0.6	140	
15%SiC/7091	579	689	1.2	97	
40%SiC/7091	620	650	1	139	
17% B_4C/6061	415	470	2	108	机械合金化挤压
15%SiC/9021	530	560	11	97	
20%SiC/7091	620	725	4.5	104	
25%SiC/2124	480	700	5	115	
40%SiC/6061	480	570	2.5	140	
15%SiC/2009	490	653	5.4	94	
25%SiC/2124	450	680	5	115	机械合金化锻压
10% Al_2O_3－9% TiB_2/Al	340	380	5.3		原位反应热压
30%TiC/2618		465			XD

① 增强体颗粒百分数为体积分数，其余的均为质量分数。

表 14.4-7　颗粒增强铝基复合材料与基体合金的高温力学性能

温度/℃	10%TiC/Al－4.5Cu		Al－4.5Cu	
	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa
100	356	335	210	105
150	342	328	180	90
200	323	295	130	80
250	301	268	90	50

表 14.4-8　几种耐高温铝基复合材料的物理性能

材料	密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	弹性模量 /GPa	比刚度 /10^6 m
8009	2.92	23.5	88	3
5%SiC/8009	2.93	22.7	94	3.2
10%SiC/8009	2.94	21.4	102	3.5
15%SiC/8009	2.95	20.8	107	3.6

表 14.4-9　几种耐高温铝基复合材料的力学性能

材　料	测试温度/℃	屈服强度/MPa	断裂强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa
8009	25	407	448	17	
	149	345	365	9	
	232	296	310	11	
	371	165	186	19	
11%SiC/8009（实验室水平）	25	496	544	5.5	
	149	400	427	3.5	
	232	310	338	4.2	
	371	193	220	7	
11%SiC/8009（规模生产水平）	25	434	503	4.1	
	149	358	393	2.5	
	232	262	338	3	
	371	124	179	6	
13%SiC/8090	25	499	547	3	101
17%SiC/8090	25	450	540	3	103
12.5%SiC/8019	25	405	486	2.2	103

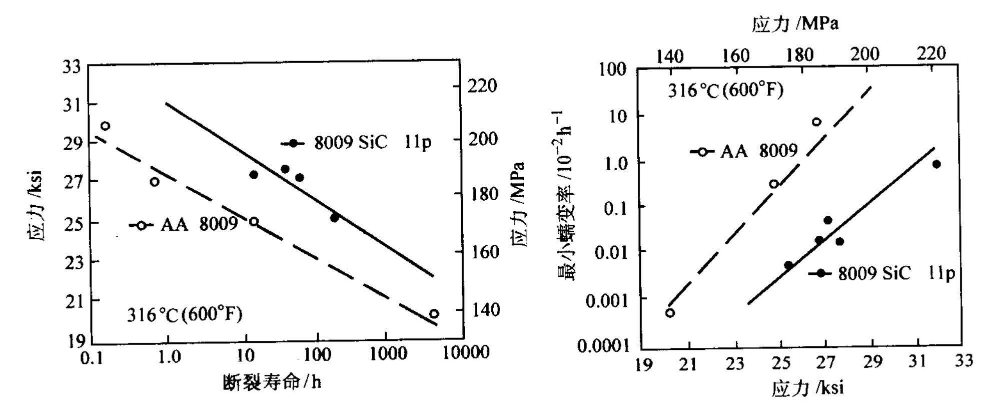


图 14.4-12　颗粒增强耐高温铝基复合材料的抗蠕变性能

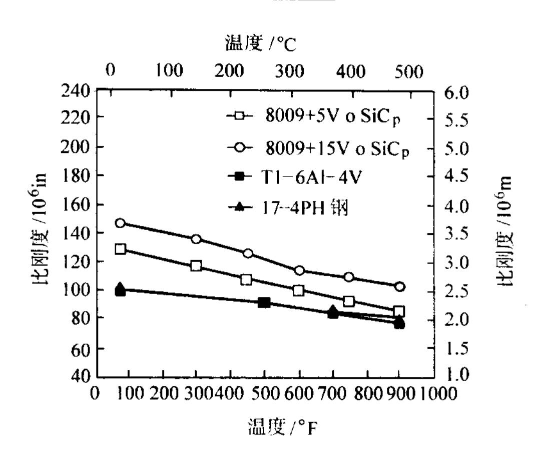


图 14.4-13 颗粒增强耐高温铝基复合材料的比弹性模量与温度关系

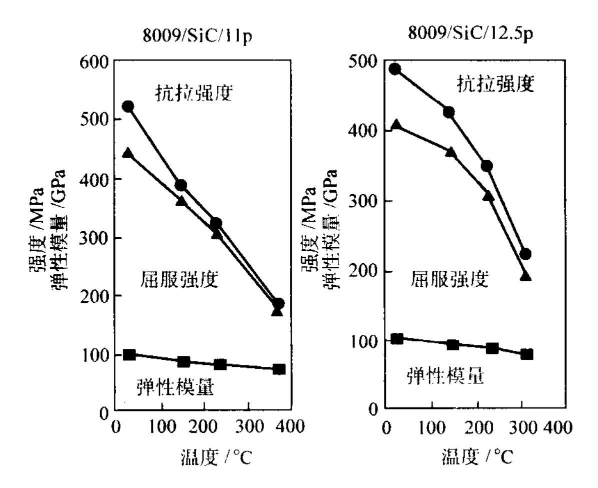


图 14.4-14 颗粒增强耐高温铝基复合材料的拉伸性能与温度关系

表 14.4-10 颗粒增强铝基复合材料的物理性能

材料	密度 /$g \cdot cm^{-3}$	弹性模量/GPa	抗拉强度/MPa	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	传热系数/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	电阻率/$\Omega \cdot cm$
17%SiC/6092	2.82	97	450	16.4	165	
25%SiC/2124	2.88	115	680	15.5	150	
40%SiC/6061	2.9	140	560	13.4	130	
37%SiC/A356	2.89	167		11.8	180	
63%SiC/A356	3.01	188		8.3	190	20

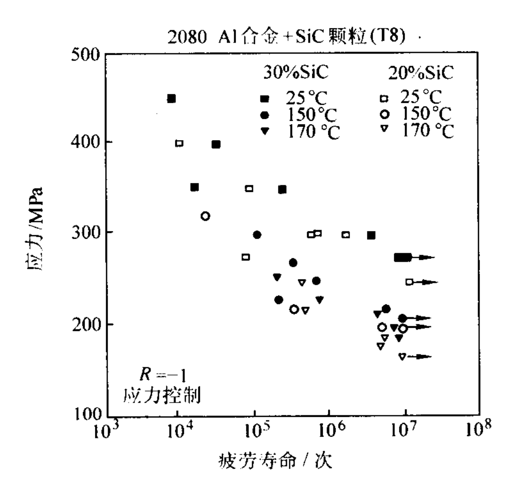


图 14.4-15 温度对复合材料的疲劳寿命影响

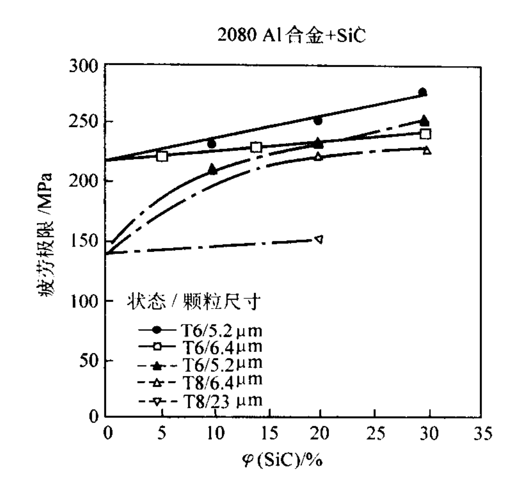


图 14.4-16 热处理状态、颗粒尺寸与体积分数对复合材料疲劳性能影响（疲劳极限10^7）

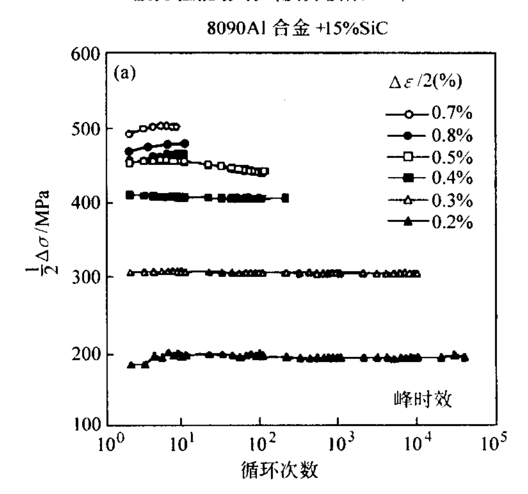


图 14.4-17 峰时效下复合材料的稳定循环

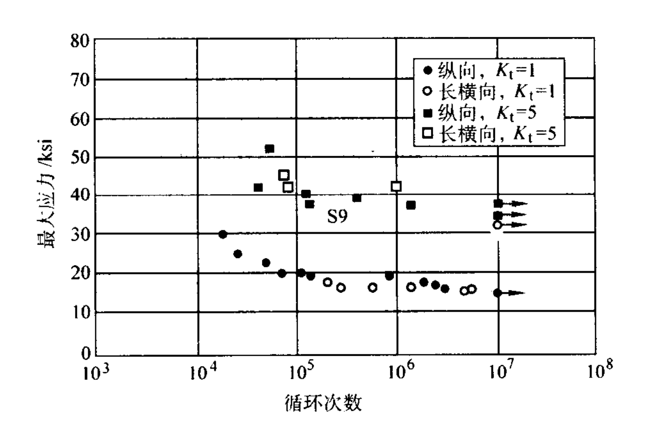


图 14.4-18 DWA 公司的 6092/SiC17.5P 复合材料疲劳性能（$R=0.125$ Hz）

3.1.5 颗粒增强铝基复合材料的发展趋势

颗粒增强铝基复合材料经过近 40 年的研究发展，成功地应用在各个高技术工程领域。但是，有关颗粒增强铝基复合材料的研究却并没停止。颗粒增强铝基复合材料的设计、加工、性能和应用也还没有达到极限。开拓这种复合材料的研究范围，有利于扩展复合材料的应用并为工程设计提供新的材料基础。目前，国内外研究者们对颗粒增强铝基复合材料的研究主要集中在以下方面。

表 14.4-11 几种典型的颗粒增强铝基复合材料应用情况

制造公司	基体合金	颗粒	体积分数 /%	应用对象
Martin	2219	TiC	15	活塞、连杆、刹车卡
Lanxide	Al-(3%~10%)Mg①	Al_2O_3	55-60	燃料喷射管
Duralcan	2024	Al_2O_3	10-20	刹车盘
	6061	Al_2O_3	10-20	活塞
	A356	SiC	10-20	气缸、驱动杆
DWA	2124	SiC	10-20	活塞连杆
	2009	SiC	15	直升机旋翼连接件
	6092	SiC	17	发动机导流叶片，刹车盘
	6092	SiC	5	自行车框架
	2024	SiC	20	飞机腹鳍
	6061	SiC	25	仪表支架
AMC	2124	SiC	25	气缸套，活塞
	6061	SiC	40	航天器
CPS	A356	SiC	37-63	芯片封装
	6061	B_4C		硬盘，中子吸收器

① 质量分数。

1）梯度复合材料　最为常见的是陶瓷颗粒增强体含量呈梯度分布的颗粒增强铝基复合材料，用于制造耐磨件并能有效阻止热应力产生的变形。

2）纳米尺度增强颗粒复合材料　纳米颗粒增强铝基复合材料具有良好的机械加工性能与塑性变形能力，并能更加有效强化铝合金基体，易机械加工。

3）颗粒增强泡沫铝合金　多孔特征为泡沫铝合金提供了轻质、减震、吸音、吸能、防火等特性，可广泛用作夹层材料、基座材料、减震的护罩、汽车防撞结构，以及建筑材料等。而颗粒增强金属基泡沫复合材料比普通泡沫金属材料具有更高的抗拉和抗压性能，因此具有更广泛的应用性。

4）较高温度下使用的复合材料　在 200~400℃内保持良好力学性能，可以在此使用温度范围内取代钛合金。

5）结构功能一体化的复合材料　同时具备良好的力学物理性能和一些特殊性能的复合材料，比如吸波、屏蔽材料，可用于制造隐形飞机的结构件。

3.2 颗粒增强钛基复合材料

颗粒增强钛基复合材料（particulate - reinforced titanium matrix composites）是以陶瓷颗粒（通常为 TiC 或 TiB_2）为增强材料，以钛合金为基体形成的复合材料。与未增强的基体合金相比，颗粒增强钛基复合材料具有高的常温和高温比刚度、比强度以及蠕变抗力，可替代钛合金、高温合金应用于航空航天等高温使用场合（600~900℃范围内）。

颗粒增强钛基复合材料的研究起始于 20 世纪 80 年代中期美国报道的 TiC 颗粒增强钛合金的 Cermet Ti 系列产品。Cermet Ti 系列产品是采用冷热等静压工艺生产的不同含量碳化钛颗粒增强的钛合金基（Ti-6Al-4V）复合材料。加入 10vol%TiCp 的 Ti-6Al-4V 复合材料与 Ti-6Al-4V 相比，弹性模量从室温到 650℃可提高 15%，加 20%TiCp（体积分数）的 Ti-6Al-4V 又可提高 10%。复合材料的蠕变速率可以降低一个数量级左右。由于高温性能和刚度的改善，复合材料的使用温度比 Ti-6Al-4V 可提高 110℃左右。

陶瓷颗粒加入到钛合金后大幅度提高材料的使用温度，极大地引起了材料工作者的关注，近年来随着研究工作的不断深入，逐渐开发出了多种颗粒增强钛基复合材料的制备工艺，确定了合适的增强体与基体。表 14.4-12 示出了颗粒增强钛基复合材料与高温钛合金的比较。

表 14.4-12 颗粒增强钛基复合材料与高温钛合金性能对比

材　料	增强体含量（体积分数）/%	制备方法	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
Ti	0	熔炼	108	367	474	8.3
TiC/Ti	37	熔炼	140	444	573	1.9
TiB/Ti-62222	4.2	熔炼（原位）	129	1 200	1 282	3.2
TiC-TiB/Ti	15	SHS and 熔炼	137	690	757	2.0
Ti-6Al-4V	0	真空热压	120		890	
TiC/Ti-6Al-4V	10	热压		944	999	2.0
TiC/Ti-6Al-4V	20	冷热等静压	139	943	959	0.3
TiB_2/TiAl	7.5	XD		793	862	0.5
Ti-6Al-4V	0	快速凝固	110	930	986	1.1
TiB/Ti-6Al-4V	3.1	快速凝固	121	1 000	1 107	7
TiB/Ti-6Al-4V	10	粉末冶金（原位）	133.5	1 004	1 124	1.9

3.2.1 复合材料的制备工艺

1）熔铸法　该类工艺具有简单、制造成本低和应用范围广的优势，但由于钛的活性大，几乎与所有的增强体都发生反应，激烈的界面反应导致复合材料的性能劣化，甚至于不如基材，给钛基复合材料的研究开发造成了很大的困难。近年来，一种被称为原为合成熔铸的新工艺引起了人们的广泛注意。这种工艺在熔炼金属中加入碳、硼等元素，或者通入其它反应性气体，经过与钛合金液的反应，原位生成 TiC、TiB_2 等颗粒增强相。此外，西北有色金属研究院开发出了一种名为 PTMP 的复合新工艺，通过基材成分的设计，使界面反应得到很大程度的控制，界面宽度在 3 μm 以下；TiC 颗粒均匀弥散分布在基体中，钛合金基材与 TiC 颗粒之间具有良

好的冶金结合，材料表现出良好的性能。室温下的抗拉强度为1 340 MPa、屈服强度为1 270 MPa、延伸率为8%，弹性模量为141 GPa；650℃下的抗拉强度为700 MPa、屈服强度为590 MPa、延伸率为9.5%。

2）粉末冶金法 粉末冶金法制备钛基复合材料不仅消除了熔铸法的不足，而且颗粒增强相的粒度和体积分数可以在较大范围内调整。通过运用冷等静压和热等静压等粉末冶金致密化成形技术，在远低于熔点的温度范围内即可制备出全致密的颗粒增强钛基复合材料，彻底避免了液体钛的高活性和高反应性问题。Dynamet Technology Inc. 利用热等静压技术已经开发出了一种专有的生产钛基复合材料的工艺，用于生产近净成形零件；用较高体积分数的碳化钛与钛粉末混合，通过粉末冶金法制备出的钛基复合材料已经用于生产半球形的导弹壳体。

3）机械合金化法 机械合金化在颗粒增强钛基复合材料中的应用一般都是利用固相反应来原位合成颗粒增强相，如TiC或TiB等。机械合金化原位合成的增强体颗粒十分细小，经过适当的热处理后材料具有优异的综合力学性能。

3.2.2 颗粒增强钛基复合材料增强体的选择

发展颗粒增强钛基复合材料的关键是选择相容性好的颗粒增强体。可供选择的颗粒增强体有：金属陶瓷如TiC、BN、SiC、TiB和TiB_2等；金属间化合物如Ti_3Al、TiAl、Ti_5Si_3等以及氧化物如Al_2O_3、Zr_2O_3、R_2O_3（R为稀土元素）。它们的共同特点是熔点高，比强度、比刚度高和化学稳定性好。增强体与基体反应层的厚度常常用来表征增强体的热稳定性，例如以工业纯Ti和Ti-15-3合金为基体含有不同增强体的钛基复合材料，经热等静压后在高于900℃退火时，Ti基体与TiB_2界面的反应常数大大小于Ti基体与B_4C和Ti基体与SiC界面的反应常数。因此认为TiB_2是γ(TiAl)基复合材料的最佳颗粒增强剂，而TiB适合作$\alpha_2(Ti_3Al)$基和近α、α+β钛合金基复合材料的颗粒增强体。目前TiB、TiB_2大都用来作高温钛基复合材料的颗粒增强体，而TiC多用来作耐磨钛基复合材料的颗粒增强体。

颗粒增强体的表面状态、粒子尺寸和体积分数强烈影响钛基复合材料的力学性能。如何获得具有清洁表面无污染的颗粒增强体对改善颗粒增强钛基复合材料性能十分关键。一般在重熔铸造和粉末冶金工艺过程中采用XD技术在Ti基体中原位生成具有清洁界面且热稳定、弥散均匀分布及化学成分和尺寸得到控制的颗粒增强剂在工业上是可行的，此外采用等离子旋转电极制粉（PREP）、机械合金化（MA）及自蔓燃工艺预先制成均匀、细小的复合粉末，也是制取高性能颗粒增强钛基复合材料的一个重要途径。

3.2.3 颗粒增强钛基复合材料发展趋势

尽管颗粒增强钛基复合材料研究起步较晚，但较高的使用温度的发展潜力有望进一步促进这类材料向高性能化、低成本化和实用化发展。由于钛合金的高活性特点，因此，原位合成金属间化合物颗粒或陶瓷颗粒将成为制备钛基复合材料颗粒增强体的主要发展趋势之一。同时，将颗粒增强相原位合成先进技术与先进材料加工、成形工艺结合起来，将成为高性能颗粒增强钛基复合材料制备工艺的重要发展方向。例如将机械合金化与粉末冶金的完全致密化及近净成形工艺结合起来。

3.3 晶须增强铝基复合材料

SiC晶须增强铝基复合材料（SiC Whiskers Reinforced Aluminium Matrix Composites）是以SiC晶须为增强材料，以铝合金为基体材料所形成的一种复合材料。与SiC颗粒增强铝基复合材料相比，它具有更高的比强度和比刚度，在航空航天领域更易满足轻量化的需求。

晶须增强金属基复合材料的研究开始于20世纪60年代末期，起初探索用蓝宝石晶须（Sapphire whisker）和碳化硅晶须等来增强各种金属基体，但由于晶须昂贵，限制了它作为一种工程材料的使用。70年代初，美国的Cutter发明的用稻壳为原料生产廉价的SiC晶须的技术，使一度低落的晶须增强金属基复合材料的研究又重新活跃起来。80年代以来，在一些发达国家，尤其是美国和日本，对SiC晶须增强铝基复合材料的制造和加工技术以及结构与性能方面的研究已相当成熟，并且已应用在航天航空以及汽车等领域。中国自1985开始对碳化硅晶须增强铝基复合材料研究，目前已实现了应用突破。

3.3.1 复合材料的制备

制备SiC晶须增强铝基复合材料最常用的方法是粉末冶金法和压力铸造法。

1）粉末冶金法 粉末冶金法制备SiC晶须增强铝基复合材料的过程分为以下步骤：①铝合金粉末的筛分并与SiC晶须混合，将筛分后的一定粒度范围内的铝合金粉末与SiC晶须在混料机中混合均匀；②冷压，将混合后的粉末放入模具，进行冷等静压或机械冷压；③真空除气+热压或真空热压，将冷压坯料放入铝包套中加热抽真空，使包套内的真空度达到10^{-2} Pa数量级，然后封死包套进行热压或热等静压；或者将冷压坯料直接放入热压模具中，抽真空加热，进行真空热压，实现坯锭的致密化。无论是热等静压还是真空热压，压制温度一般选取在基体合金固相线与液相线之间；④二次塑性变形，粉末冶金制备的坯锭通常需要进行二次变形，以进一步提高材料的综合力学性能。

粉末冶金法制备SiC晶须增强铝基复合材料的优点是晶须的加入可以任意调节，成分比例准确，晶须体积分数控制方便，材料的力学性能高。缺点是工序长、制造成本高。表14.4-13示出了美国Advanced Composite Materials Corp. 采用粉末冶金法研制的结构用SiCw增强铝基复合材料的性能。

表14.4-13 粉末冶金法制备SiCw增强铝基复合材料的典型性能

材料	试样方向	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	弹性模量 /GPa	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
20vol%SiCw/6061Al-T6 φ12.7 mm棒材	纵向	586	441	3.6	121	2.803	15.1
20vol%SiCw/6061Al-T6 1.25 mm厚管材	纵向	600	469	2.8	124	2.803	14.6
20vol%SiCw/2124Al-T6 12.7×127 mm带材	纵向	862	496	2.4	127	2.860	14.8

2）压力铸造法　简称压铸法，这种方法在日本和美国等国家发展较早。中国在20世纪80年代初，哈尔滨工业大学开始利用这种方法生产SiC晶须增强铝基复合材料。用压铸法制造晶须增强铝基复合材料分两部分进行。首先是进行SiC晶须预制块的制造，将SiC晶须在水中搅拌及过滤，然后在模具中沉淀并加压成形，最后烘干，从而制成具有一定强度的SiC晶须预制块。预制块中SiC晶须的含量取决于所加压力，一般晶须体积含量为10%~20%。然后是液态铝在高压下渗入预制块，其中主要包括压铸模具和预制块的预热，液态铝浇注以及随后的加压浸渗并凝固。对于ZL109而言，铝合金的浇注温度为760℃，模具预热温度为300℃，预制块预热温度为600℃，压力为100 MPa左右，保压时间为60 s，所制得复合材料的晶须体积含量为17%。

压铸法的特点是原材料及压铸设备成本低，工艺简单，晶须在复合材料中分布均匀，空洞率低。这种方法的技术还不十分成熟，但很有发展前途。表14.4-14示出了压铸法制备的SiC晶须增强铝基复合材料的力学性能。

表14.4-14　压铸法制备的SiC晶须增强铝基复合材料的力学性能

材料	晶须体积分数/%	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
SiCw/6061Al	0	70	244	345	7.8
	15	90		420	3.1
	20	107	353	582	2.5
SiCw/2024Al	0	73	295	420	19
	20	97	386	532	2.4
	25	121	545	683	2.0
SiCw/2014Al	0	78	421	431	3.5
	17	107	461	539	1.3
SiCw/A332Al	0	86	304	312	1.0
	24	123	521	545	
SiCw/A335Al	0	73	236	310	6.5
	13	97	383	519	0.7
SiCw/AC8AAl	0	66	270	330	1.5
	17	90	400	470	1.1

3.3.2　SiC晶须增强铝基复合材料的微观结构

SiC晶须的尺寸通常是直径为0.6 μm，长度在10~80 μm范围内。SiC晶须在复合材料三维空间内均匀分布并任意取向。但经过挤压或轧制成形后，晶须沿变形方向发生取向排列，此时复合材料表现出各向异性。纵向（沿变形方向）材料强度高于横向。

目前使用的SiC晶须主要是β-SiC晶须，这是因为β-SiC晶须成本低且性能好，该晶须的抗拉强度可达到7 000 MPa。β-SiC晶须为面心立方结构，但由于制造方法的不同，使它具有不同的晶体缺陷。用气-液-固（VLS）方法制造的β-SiC晶须中有较多的层错和孪晶，因此当它与金属复合后，在界面处不易发生元素扩散。用热分解稻壳法制造的β-SiC晶须中则有大量的径向位错，它提供了金属原子向晶须中短路扩散途径，使SiCw/Al复合材料的界面形成扩散结合。但无论对于用哪种方法制造的晶须，用压铸法制造复合材料时，由于液态金属在晶须表面结晶，使晶须与基体合金之间形成了一定的晶体位向关系，这导致SiCw/Al复合材料的界面以原子匹配方式结合。两种机制均使复合材料界面结合加强，从而有利于提高SiCw/Al复合材料的强度。

3.3.3　SiC晶须增强铝基复合材料的性能

SiC晶须增强铝基复合材料具有高的比强度和比刚度。SiC晶须的密度为3.2 g/cm^3，对晶须体积含量为15%~25%的SiCw/Al复合材料来说，其密度为2.8 g/cm^{3}左右。但是SiCw/Al复合材料具有比基体合金高很多的强度和刚度，所以SiCw/Al复合材料的比强度和比刚度很高。见表14.4-13和表14.4-14所示。

与基体合金相比，SiC晶须增强铝基复合材料的弹性模量、屈服强度和抗拉强度均有很大提高，但延伸率δ明显下降。

3.4　非连续增强镁基复合材料

非连续增强镁基复合材料（discontinuously reinforced magnesium matrix composites）是以非连续增强体（包括晶须、颗粒或短纤维）和镁合金形成的复合材料。与非连续增强铝基复合材料类似，镁基复合材料具有低密度、高比强度和比刚度、优良的抗震、抗冲击性能，近年来成为继铝基复合材料之后的又一具有竞争力的轻金属基复合材料。

3.4.1　增强体与基体的选择

目前非连续增强镁基复合材料的增强体主要是SiC晶须、SiC颗粒、B_4C颗粒及Al_2O_3短纤维。增强体的选择要从复合材料的应用情况、制备方法及增强体的成本等方面来考虑。基体镁合金可分为三类：室温铸造镁合金，高温铸造镁合金及变形镁合金，基体的选择要考虑基体合金的性能，另外基体与增强体的浸润性及界面反应，在选择基体时也必须给予相当重视。

3.4.2　镁基复合材料的制备

非连续增强镁基复合材料的制备方法主要可分为以下几种：液态金属浸渗法、搅拌铸造法、流变铸造法、粉末冶金法等。

1）液态金属浸渗法　镁及其合金与陶瓷相的浸润性较好，故适于采用液态金属法来制备镁基复合材料。按所施压力的不同，液态金属浸渗法可分为挤压铸造法、真空气压浸渗法、自浸渗法等。

挤压铸造法（又称压铸法）是目前制备非连续增强镁基复合材料常用的工艺之一。首先把非连续增强体制成预制块，预热后，放入预热的压铸模具中，浇入精炼的熔融金属，然后加压，使熔融金属浸渗到预制块中。熔炼和浇铸过程中，一般采用Ar_2或CO_2+SF_6保护气氛。该工艺的特点是：原材料和压铸设备成本低，工艺过程简单，可以制备近净成形的复合材料，还可制备部分增强的复合材料。另外，由于镁合金在高压下浸渗和凝固，可以大大改善增强体和基体合金的结合状况，减少铸造缺陷，提高材料的致密度。

真空气压浸渗法是将增强体预制块放在预热模具中，然后抽真空，将高压气体注入熔炼炉床，使熔化金属挤入模腔，浸渗预制块。由于压力低，注入系统新颖，液压成形法可生产大的复杂近净成形零件，不会产生预制块运动、纤维损伤等问题。

2）搅拌铸造法　搅拌铸造是制备颗粒增强金属基复合材料的一种典型工艺，已有几家公司采用搅拌铸造法成功开发颗粒增强镁基复合材料。如美国道化学公司在空气、CO_2和SF_6保护气氛下在坩埚中熔炼镁合金，将SiC颗粒加入镁熔体中，同时借助机械搅拌，使颗粒均匀分散于熔融镁合金中。目前搅拌铸造法制备的镁基复合材料坯锭质量已高达180 kg以上，材料的体系涉及到多种。

3）流变铸造法　与搅拌铸造法不同，流变铸造法是将增强相添加到部分熔化的熔体中。即在合金处于半固态时加入颗粒，随后在液相线温度以上搅拌，可得到颗粒分布较均

匀、性能较好的复合材料。

AMAX公司开发了一种可大批量生产低成本镁基复合材料汽车零件的半固态金属成形（Semi - Solid Metal Forming, SSM）工艺。其工艺流程为：首先将增强体搅拌进入熔融镁合金，随后在电磁搅拌条件下急冷铸造，然后重新加热到半固态，制备近净成形零件，该公司已制备了15%SiCp/AZ91镁基复合材料。用SSM法制备镁基复合材料的关键是要获得一种合适的微观结构，即晶粒细小，呈球形、无枝晶，在半固态条件下具有黏滞性及搅溶性，可在较低的压力下均匀流动。SSM成形法的优点是：自动化程度高，将材料制备和成形结合起来；可精确成形。该工艺在大批量生产低成本、近净成形镁基复合材料方面具有广阔的前景。

4）粉末冶金法　与制备铝基复合材料采用的工艺类似，但由于镁的活性高，因此，混料、压实以及成形过程中需要密切关注粉末的氧化污染以及安全防护。

3.4.3　镁基复合材料的性能

非连续增强镁基复合材料的性能与复合材料的制备工艺有很大关系。表14.4-15为挤压铸造非连续增强镁基复合材料的典型拉伸力学性能。增强体显著提高基体合金的弹性模量、屈服强度和拉伸强度，降低断裂延伸率。增强体及其体积分数、基体合金都对复合材料的性能有显著影响。

表14.4-15　挤压铸造镁基复合材料的典型拉伸力学性能

复合材料	体积分数/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa
Al_2O_{3sf}/CP - Mg	20	225	240	1.8	—
Al_2O_{3sf}/AZ91	20	230	290	1.4	69
Al_2O_{3sf}/QE22	20	260	275	1.3	—
Al_2O_{3sf} + SiCp/QE22	10 + 15	280	320	—	77
	5 + 20	260	290	—	73
Al_2O_{3sf}/Mg - 12Li	12	—	210	2.8	—
SiCw/Mg - 12Li	12		302	2.3	96
SiCw/AZ91	20		460	1.1	100
SiCp/AZ91D	40		302		176

表14.4-16为搅拌铸造法制备的非连续增强镁基复合材料的典型拉伸力学性能。增强体的颗粒尺寸及其体积分数及基体合金种类显著影响复合材料的拉伸性能。

表14.4-16　搅拌铸造镁基复合材料的典型拉伸力学性能

复合材料	体积分数/%	颗粒直径/μm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa
SiCp/AZ31	20	14	251	330	5.7	79
	20	8	270	341	4.0	79
SiCp/Z6	20	14	366	421	1.6	68
	20	8	413	469	2.2	76
SiCp/ZC71	12	12	370	398	0.8	63
SiCp/AZ80	15	24	225	280	2.5	60

许多粉末冶金法制备的镁合金比液态金属法制备的镁合金强度要高，粉末冶金法制备的镁基复合材料也具有优良的性能，表14.4-17为粉末冶金镁基复合材料的典型拉伸力学性能。复合材料的性能与增强体、基体合金的粉末类型及其尺寸、混粉工艺等有密切关系。

表14.4-17　粉末冶金镁基复合材料的典型拉伸力学性能

复合材料	体积分数/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa	备注
SiCp/CP - Mg	20	304	350	1.0	66	机械合金化
	20	232	250	0.3	59	干混
Al_2O_{3sf}/AZ91	15		410	—	58	机械磨制基体粉末
SiCp/QE22	30	273	333	—	74	雾化基体粉末
SiCp/Z6	14	298	390	6.1	66	熔体旋制粉末
SiCw/ZK60A	15	455	581	2.0	84	雾化粉末
	15	518	609	1.4	98	磨制粉末

3.4.4　镁基复合材料的应用

随着非连续增强镁基复合材料研究的逐步发展，目前已经制造出很多实验室阶段的构件样品。道化学公司（Dow Chemical Corporation, USA）用Al_2O_3p/Mg复合材料已制成皮带轮、链轮、油泵盖等耐磨件，其中汽车油泵盖已累积行车16万公里，并制出了完全由Al_2O_3p/Mg复合材料制成的油泵。德国Technical University of Clausthal采用Al_2O_3p、SiCp/Mg制成了汽车轴承、活塞、汽缸内衬等汽车零件。美国TEXTRON公司、道化学公司利用SiCp/Mg复合材料制造螺旋桨、导弹尾翼、内部加强的汽缸等。美国海军研究所和斯坦福大学利用B_4Cp/Mg - Li、Bp/Mg - Li复合材料制造航天器天线构件。加拿大镁技术研究所（Institute of Magnesium Technology, ITM, Canada）成功开发了搅拌铸造及挤压铸造SiC颗粒增强镁基复合材料，正在探索其在航空航天和汽车工业上的用途。利用其密度低、耐磨损、比刚度高等特点，在航空航天方面，可用来制备卫星天线及直升飞机等；在汽车方面，可用于汽车的盘状叶轮、活塞环槽、齿轮、变速箱轴承、差动轴承、拔叉、连杆、摇臂等。

国内目前进行非连续增强镁基复合材料研究的单位较少，哈尔滨工业大学从1990年开始就一直在进行SiC晶须增强镁基复合材料的研究，上海交通大学也进行过短纤维及混杂增强镁基复合材料的研究，国防科技大学曾进行过B_4C颗粒增强镁基复合材料的研究。

总体来看，目前非连续增强镁基复合材料还处于基础研究阶段，离大规模的商业应用还有一段距离。简化现有制备工艺，降低制备成本，改善成形性，是非连续增强镁基复合材料大规模商业化应用的关键。在基础研究方面，还有很多工作要做，特别是非连续增强镁基复合材料的界面行为及其对复合材料宏观性能的影响，以及镁基复合材料的变形断裂机制等。

3.5　SiC纤维增强钛基复合材料

SiC纤维增强钛基复合材料（SiC fiber reinforced titanium alloy matrix composites）是以SiC纤维为增强体、钛合金为基体形成的复合材料。这类材料以其高的比强度、比刚度和抗高温特性而成为超高音速宇航飞行器和下一代先进航空发动机的候选材料。SiC纤维增强钛基复合材料的研究始于20世纪70年代。80年代中期，美国航天飞机（NASP）和整体高性能涡轮发动机技术（IHPTET）以及欧洲、日本同类发展计

划的实施，给这类材料发展提供了很好的机遇和巨大的资金保证，从而促进了 SiC 纤维增强钛基复合材料的发展，使之成为近年来材料科学领域的热点。

3.5.1　钛基材的选择

SiC 纤维增强钛基复合材料的力学性能主要取决于钛基体、SiC 纤维的性能及纤维与基体界面的特性。钛基材的性能是影响复合材料性能的重要因素，特别是钛基材的抗氧化性和抗氢脆性能是选择基材种类的关键因素。研究表明，钛及钛合金在 900℃下抗氧化性最好的是 TiAl（γ）基合金，随后依次为近 α 钛合金、工业纯钛。早期钛基复合材料基材的选择集中在 TiAl（γ）基，Ti_3Al（α_2）基，Ti6242，Ti6A14V 及 Ti－15－3等合金上。但对于连续纤维增强复合材料而言，获得高质量、低成本的钛铝化合物和钛合金的箔材非常困难，因此限制了这些基材类型的应用发展。近年来大量研究工作表明，Timet21S 不同于一般的亚稳定 β 钛合金，它在 800℃下具有极好的抗氧化性，比 Ti－15－3 合金高出 100 倍，同时既具有很好的抗氢脆性，又具有一般 β 钛合金塑性好、易于冷成形、加工温度低等优点，因此它是高温 SiC 纤维增强钛基复合材料理想的基体候选材料。此外，具有良好塑性抗氧化性的 Ti2NbAl 基合金也是纤维增强钛基复合材料基材的最佳选材。此外，钛基复合材料基体成分对界面反应产物有很大影响，以致影响复合材料最终的性能。一般来说，工业纯 Ti 不宜作 SiC 纤维增强钛基复合材料的基体，因为它与 SiC 纤维有强烈的反应。

3.5.2　SiC 纤维增强体的选择原则

近年来先后发展了氧化铝、硼和碳化硅连续纤维增强的钛基复合材料，这些陶瓷纤维强化体的特点是熔点高、良好的热稳定性及高比强、高比刚度等。另外值得考虑的是应该尽量选择与基体热膨胀系数相差最小的增强体，以降低由于增强体与基体热膨胀系数不匹配而引起基体显微开裂，虽然氧化铝纤维和硼纤维的热膨胀系数与钛基材十分接近，但硼纤维不能经受高温，而氧化铝纤维与钛基体反应又十分激烈。所以现在工业上唯有碳涂层的 SiC 纤维适合于作钛基复合材料的纤维增强体，已实现商品化的 SiC 纤维见表 14.4-18 所示。其中最成功的是 Textron 公司制备的连续 SiC 纤维 SCS－6。商用纤维大多数是用 CVD 法制备的大直径的 SiC 单纤维，它具有较好的高温强度、热稳定性和抗氧化性。SiC 纤维共有两类：一类是含直径为 33 μm 碳芯的纤维，牌号为 SCS－0、SCS－6、SCS－ultra、SCS－9；另一类是含直径为 13 μm 钨芯的纤维，牌号为 σSM 1140＋和 σSM1240＋。含碳芯的 SiC 纤维热稳定性比钨芯的 σSM1140＋好得多。

表 14.4-18　一些商用连续 SiC 纤维的特性

名称	生产单位	纤维直径/μm	抗拉强度/GPa	弹性模量/GPa	保护涂层	涂层厚度/μm
σSM 1140＋	DERA－Sigma	106	3.4	400		
σSM 1240＋	DERA－Sigma	100			C＋TiBx	1.3＋1.3
SCS－0	Textron	140			无涂层	
SCS－6	Textron	140	4.0	400	富碳双涂层	2～4
SCS－ultra	Textron	140	6.2	420		
Trimarc	Amercom	125	3.5	410	三层碳涂层	3

3.5.3　界面反应控制

在钛基复合材料的制造和热机械加工过程中，由于要经历 800～1 200℃的高温暴露，因此高活性的钛基体与 SiC 纤维之间都不可避免地要发生界面反应，形成一种或多种化合物。为此，获得高性能的 SiC 纤维增强钛基复合材料的一个关键就集中在：热加工和高温热暴露后界面反应产物的组成、界面反应层厚度的变化以及由界面反应引起力学性能的“退化”等。不同的钛基复合材料由于基体中含有不同的合金元素，其界面反应的产物也不相同，其中某些合金元素促进界面反应，而某些合金元素则阻碍其界面反应。反应产物的组成和化学性质必然强烈影响复合材料力学性能的“退化”。因此 SiC 纤维的表面必须采用涂层技术，阻碍基体与增强体之间的严重反应。

通常，SiC 纤维表面涂层采用化学气相沉积（CVD）技术制备。适合于 SiC 纤维的涂层有很多种，例如 SCS－6 SiC 纤维一般采用 3 μm 厚的 C－Si 涂层，BP sigma SiC 纤维则采用 1 μm 厚的 TiB_2/C 双层涂层，Y_2O_3/Y/Y_2O_3 多层涂层能有效阻止 Ti 基体对 SiC 纤维的侵蚀。采用这种扩散障碍涂层的目的是：愈合纤维表面的缺陷，作为一种“牺牲材料”优先与 Ti 基体反应确保纤维的完整和强度，采用足够大热膨胀系数涂层使陶瓷纤维能与 Ti 基体有较好匹配以降低热膨胀应力和开裂。另外，采用电子束蒸发沉积工艺在 SiC 纤维表面直接沉积 Ti 基体材料也是一种有效的保护涂层，可以保护 SiC 纤维不受磨损和黏结剂污染。

3.5.4　制备技术

连续 SiC 纤维增强钛基复合材料的制备分为复合和固化压实两个步骤。目前制造这类复合材料的工艺主要有：①箔材－纤维编织物－箔材堆叠＋热等静压，此工艺适于批量生产，但高温钛合金和钛铝化合物冷轧成箔材十分困难且成本高，近年来已用易成形和廉价的 Timet21S 箔材替代。②等离子喷射涂层法，此工艺采用“粉末布”替代昂贵的高温钛合金和钛铝化合物箔材，但粉末布制造过程易带来污染，导致复合材料性能的降低。③物相沉积法，该方法又分为两类：电子束蒸发沉积和溅射技术（包括三极管溅射和磁控溅射）。这类方法都是在固化压实之前在单根纤维上涂覆一层均匀的基体。基体以涂层形式出现，减少了加工成箔材或粉末的昂贵的加工费。该工艺的主要优点为：纤维分布均匀；每一纤维被基体包围，纤维间不接触，纤维损伤小；纤维体积分数可用涂层厚度来控制；利于近净形加工。

真空热压、热等静压及超塑性成形/扩散焊等工艺被广泛用来进行 SiC 纤维增强钛基复合材料的加工成形。目前美国 Textron 公司已生产出 φ152.4 mm 的 SCS－ 6/Ti6A14V 复合材料管材、610 mm × 2 743 mm 薄板、发动机盘件和空心叶片等。

此外，近年来英国正发展一种钛的混杂复合材料。采用 Ti6A14V、Ti－15－3 及 Timetal21S 钛合金箔材，预浸渍，M7 纤维或热塑聚合物基复合材料用树脂黏结交替叠压而成。例如用 Ti6Al4V 箔材和 M7 纤维通过预浸黏结含 60%（体积分数）纤维单向叠压而成的钛混杂复合材料，其拉伸强度比单一 Ti6Al4V 合金提高 2 倍、弹性模量提高 17%、疲劳寿命提高两个数量级。

3.5.5　SiC 纤维增强钛基复合材料性能

发展 SiC 纤维增强钛基复合材料的目的主要是为了满足高温应用需求，因此这类材料的性能研究工作主要集中在高温弹性模量、拉伸强度、蠕变和疲劳强度等方面。已有的试验工作表明，与钛合金基体相比，钛基复合材料的比强度、比刚度和热稳定性高，抗蠕变性能高，耐热温度高（比钛合金基体高 100～200℃，钛基复合材料的耐热可达 760℃）。表 14.4-19 和表 14.4-20 分别示出了 SiC 纤维增强钛基复合材料的典型力学性能和高温蠕变性能。

表 14.4-19 SCS-6纤维增强钛基复合材料的纵向力学性能

材料性能	温度/℃	SCS-6/Ti-6-4	SCS-6/Ti-1100	SCS-6/Ti-25-10-3-1
抗拉强度/MPa	23	1 932	1 219	1 517
	538	1 370	1 004	1 472
	650	1 221	971	1 360
弹性模量/GPa	23	202	198	217
	538	183	178	200
	650	167	166	188
伸长率/%	23	1.09	0.73	0.79
	538	0.87	0.65	0.85
	650	0.86	0.68	0.82

表 14.4-20 SCS-6纤维增强钛基复合材料的538℃和650℃的蠕变性能

材料	温度/℃	应力/MPa	0.1%时间/%	0.2%时间/%	断裂时间/%	蠕变应变/%	总应变/%
SCS-6/Ti-6-4	538	965	1.6	26	932	0.38	0.85
		1 103	0.3	11	252	0.36	0.91
	650	758	0.4	258	>500	—	—
		827	1.4	—	392	0.15	0.64
SCS-6/Ti-1100	538	689	33	482	>500	—	—
		927	8	—	16	<0.1	0.56
	650	758	0.5	6	6.5	0.2	0.65
		827	—	—	3.7	<0.1	0.60
SCS-6/Ti-25-10-3-1	538	689	4.2	—	>600	—	—
		827	9	—	>500	—	—
	650	758	2.3	284	591	0.25	0.66
		827	1.3	—	54	0.19	0.58

SiC纤维增强的钛基复合材料的高温性能主要由复合材料纵向力学性能和基材的抗氧化性能来决定，高温承荷能力主要取决于SiC纤维。一般SiC纤维强化的钛基复合材料纵向的弹性模量、拉伸和蠕变强度都得到明显改善，但其横向性能大大低于基体合金材料，横向拉伸强度仅为纵向的30%～45%。表14.4-21示出了一些钛基复合材料纵向与横向性能的对比。

表 14.4-21 钛基复合材料的纵向与横向力学性能对比

材料	状态	纵向抗拉强度/MPa	横向抗拉强度/MPa	纵向弹性模量/GPa
Ti-6-4		900	900	110
SCS-6/Ti-6-4	加工态	1 455	340	240
	950℃/7 h处理	1 434	440	190
Ti-15-3		882	845	83
SCS-6/Ti-15-3	加工态	1 572	450	198
	480℃/16 h处理	1 951		213

3.5.6 SiC纤维增强钛基复合材料应用

SiC纤维增强钛基复合材料的发展最初是以超高音速宇航器和下一代先进航空发动机为主要应用目标，因为用它制造的波纹芯体呈蜂窝结构，在高温下具有很高的承载能力和刚度，同时重量轻，因此是NASP航天飞机和IHPTET发动机理想的轻质高强、耐高温的候选材料。如采用Timet21S箔材作基材制成的一系列SCS-6/Timet21S复合材料在通过模拟NASP使用环境温度（800℃）下长时间周期热暴露的考验后，研制了NASP航天飞机上的完整的刚性蒙皮、帽状刚性板、尺寸为2.4 m×2.4 m×1.2 m的椭圆形氢燃料箱外壳等。虽然NASP计划已经中止，但预计这些技术将会在新的航天飞机X-33上得到应用。表14.4-22示出了一些纤维增强钛基复合材料的应用研究情况。

表 14.4-22 一些SiC纤维增强钛基复合材料的应用研究情况

材料	项目来源	应用对象
SiC/Ti合金	美国综合高性能透平发动机技术(IHPTET)和高速民用运输机(HSCT)项目；英国材料战略局的科技远景规划，Textron	风扇叶片、压气机盘和透平盘、排气嘴和转轴等；麦道公司飞机蒙皮和刚性件；英国HOTOL航天飞机的纵梁、蒙皮；美国NA SP(X230)航天飞机机身热结构
σSM 1240/Ti-6-4	美国先进研究计划和国家航空航天局；DARPA资助的英国航天局的结构材料中心	汽轮机及其他航空结构件，航空发动机部件
SCS-6/ Ti-6-4 SCS-6/ Ti-22Al-23Nb	美国怀特实验室	宇航飞机和先进战斗机的涡轮部件
SCS-6/ Ti-6-4 σSM 1240/Ti-6-4	Rolls - Royce Plc.	超音速飞机蒙皮
SCS-6/ Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo	德国与以色列合作项目	先进航空器

SiC纤维增强钛基复合材料具有的超高室温比模量和比强度等优异性能，使其成为一种典型的轻质高强高刚度结构材料。Textron公司采用等离子喷涂+热等静压工艺研制的SiC纤维增强钛基复合材料（SCS-6/Ti-6Al-4Sn-2Zr-4Mo）已于2003年被成功应用于美国F-16战斗机的起落架结构件，替代原使用的超高强度钢，可减重40%。

3.6 金属间化合物基复合材料

金属间化合物基复合材料是以陶瓷颗粒、短纤维或长纤维（通常为SiC、Al_2O_3、TiC或TiB_2）为增强材料，以金属间化合物为基体形成的复合材料。众所周知，轻质、耐高温结构材料是航空航天领域结构材料发展的重要方向之一。目前，铝基和钛基复合材料的工作温度不能满足使用要求，高温合金的使用温度已接近极限，因此，金属间化合物因其具有更高的熔点、高温强度、抗氧化、抗腐蚀能力和低密度等优异性能使其备受关注。该材料的比强度和耐高温特性仅次于陶瓷基复合材料和碳/碳复合材料，有望成为接替耐热合

金的新型高温结构材料。尽管如此，由于单一金属间化合物的损伤容限和高温强度较低，因此，需要添加增强剂发展金属间化合物基复合材料，通过控制复合材料的组成与结构，有望达到强度和韧性的平衡。美国 IHPTET、NASP 和HSCT计划均要求发展使用温度高于 1 000℃的金属间化合物复合材料。

金属间化合物基复合材料的类型按基体可分为：镍铝基、钛铝基、铁铝基以及硅化物基复合材料。其中镍铝基复合材料是研究较多的一种，如 TiB_2p/NiAl 复合材料。硅化物基复合材料近年来也引起了普遍关注。

3.6.1 镍铝系复合材料与性能

NiAl 金属间化合物熔点高（1 640℃）、密度较低（5.9g/cm^3）、导热性好（75 W/m·K）、模量高（190 GPa），并具有良好耐高温能力，为了进一步改善 NiAl 的脆性，需要在NiAl基体中添加增强体，增强体的类型主要包括连续纤维、陶瓷晶须或颗粒等。表 14.4-23 示出了 NiAl 基复合材料的高温拉伸性能。从表 14.4-23 可以看出，复合材料中温和高温拉伸强度均比基体有较大的提高，但随着温度的升高，提高的幅度逐渐减少。用 RS 技术制造的 TiB_2p/NiAl 复合材料的拉伸强度随 TiB_2 颗粒含量的增加而上升，而且塑性没有损失。当 TiB_2 颗粒量为 2*wt*%时，在 760℃的屈服强度要比纯 NiAl 铸造合金提高 1.5 倍。

表 14.4-23 NiAl 基复合材料的高温拉伸性能

材料	制造方法	温度/℃	应变速率/s^{-1}	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
NiAl	RS+挤压	760	8.4×10^{-5}	85	128	25	
NiAl - 0.25% TiB_2（质量分数）				127	162	27	76
NiAl - 2% TiB_2（质量分数）				209	251	34	65
Ni - 49Al + 2% TiB_2（体积分数）	反应热等静压	700	1.67×10^{-4}	344	344		0
		750		310	360		6.5
		800		190	207		12.5
		900		89	99		9.4

表 14.4-24 示出了 Mo 颗粒与 Mo 纤维增强 NiAl 复合材料的性能。由表中可见，复合材料的断裂韧性明显高于 NiAl 基体，并随着 Mo 颗粒的增加而增高，但复合材料的延伸率低于基体，并随着 Mo 颗粒的增加没有改变。

3.6.2 钛铝系复合材料与性能

该部分见钛基复合材料。

表 14.4-24 Mo 颗粒与 Mo 纤维增强 NiAl 复合材料的性能

材料	断裂韧性 K_Q /MPa·m$^{1/2}$	伸长率/%	断裂应力/MPa
NiAl	5.4 5.2	1.4	257
NiAl - 10Mo_p	12.0 13.3 11.5		
NiAl - 20Mo_p	16.7 12.2	0.3	250
NiAl - 30Mo_p	14.8 13.4 13.7	0.3	275
NiAl - Mo_f	17.0 16.9 16.2		

3.6.3 $MoSi_2$ 基复合材料

$MoSi_2$ 化合物具有高熔点（2 010℃）、低密度（6.05 g/cm^3，比镍基高温合金低 25% ~ 30%）、高的弹性模量（379 GPa）、导热性好（在 1 000 ~ 2 000℃范围内，约 145 W/m·K）、可电加工、优异的抗氧化性和抗热腐蚀性。在1 000 ~ 1 700℃范围内形成防护能力很强的 SiO_2 外壳。但该材料在 1 000℃以下的 K_{1C} 仅有 4 MPa·m$^{1/2}$。$MoSi_2$ 延性向脆性转变的温度为 1 000℃，在 1 000℃以上，该材料的抗拉强度和抗蠕变性能随着温度升高而迅速下降。为了解决上述问题，发展了多种 $MoSi_2$ 基复合材料。一类是复合材料中包含脆性增强相或增韧剂；另一类是包含有延性的耐热金属相以改善韧性。陶瓷增强相引起关注的是 SiCw，SiCw/ $MoSi_2$ 在 1 400℃时的强度是 $MoSi_2$ 的 3 倍，室温断裂韧性从 5 MPa·m$^{1/2}$ 增加到8 MPa·m$^{1/2}$。

$MoSi_2$ 基复合材料的制备方法有多种，如机械合金化、自蔓延高温合成、低压等离子喷涂沉积、放热扩散等。

金属间化合物基复合材料的应用背景是高速航空航天器的耐高温结构件，如桁条、加强筋，涡轮发动机喷嘴鱼鳞片的平板、轴、管、杆和环，压气机的整体静子和转子。替代高温合金达到减重效果。

编写：樊建中（北京有色金属研究总院）
肖伯律（北京有色金属研究总院）

第5章　金属间化合物高温结构材料

高温结构材料用于制作在高温下工作并承受一定载荷的结构件，是推动航空、航天发动机和各种燃气轮机技术进步的关键之一。目前，广泛采用的高温结构材料是以铁、镍和钴等为基的高温合金。航空、航天、车辆、舰船等发动机性能的不断提高，对高温材料的性能提出了新的要求，即“更强、更刚、更耐热和更轻”。然而，常规的高温合金不仅密度高，其使用温度也已接近目前先进航空发动机各主要零部件的使用极限，因此，迫切需要发展高比强、高比模和综合性能良好的新型轻质高温结构材料。金属间化合物高温结构材料正是顺应此种需求而发展起来的。

金属间化合物是指由两个或更多的金属组元以整数比（化学剂量）组成的具有不同于其组成元素的长程有序晶体结构并具有金属基本特性的化合物。金属间化合物由于其原子排列的长程有序以及原子间金属键与共价键共存，使其有可能兼顾金属的较好塑性和陶瓷的高温强度，从而成为新一代高性能的高温结构材料。其中，铝化物和硅化物还具有较低的密度和良好的抗氧化性能。实验发现一些金属间化合物，如TiAl、Ni_3Al、Co_3Ti等，在一定温度范围有屈服强度随温度升高而增加的所谓R现象，并且其屈服强度随温度升高而增加的温度范围较宽，因此，金属间化合物颇有开发作为新型高温结构材料的潜力。但是，金属间化合物在相当长的一个时期内未能发展成为一类具有实用价值的工程结构材料，主要是由于普遍存在着差的室温塑性以及低的加工成形性能等问题，直到20世纪70年代后期才有所突破。通过合金化和微观组织控制，使某些金属间化合物的室温脆性得到了明显改善，因而在全球范围内掀起了金属间化合物材料研究开发的热潮。

20多年来，国内外对金属间化合物高温结构材料进行了广泛研究，并取得了重大进展。这些材料主要包括：Ti-Al、Ni-Al和Fe-Al三个体系的A_3B型和AB型铝化合物。其中TiAl、Ti_3Al、Ni_3Al和NiAl等铝化合物具有优异的热强性和环境抗力。因此，这些材料的研究和开发一直受到重视。目前，在A_3B型中，Ti_3Al、Ni_3Al和Fe_3Al基合金的研究已经成熟，脆性问题已解决，正进入工业应用。在AB型中，TiAl基合金的室温脆性已有改善，铸造TiAl合金初步进入工业应用，变形TiAl合金正在深入研究。由于NiAl合金的室温脆性问题尚未解决，在500℃以上的强度也偏低，故还需要开展大量的研究工作。FeAl合金的研究已日趋深入，正在探索工业应用方向。

金属间化合物中硅化物的工作温度比铝化物高，也极有希望成为一类新型的高温结构材料。表14.5-1列出国际上集中研究和开发的铝化物和硅化物的相关特征。由于钛、镍和铁三个系列的铝化物基合金的工作温度都低于或接近于高温合金，故目前也有不少研究在探索能用于更高温度，例如1 200℃以上的高熔点金属间化合物基合金，如$MoSi_2$、Mo_5Si_3、Nb_3Al以及laves相等，但其晶体结构和变形机制都更复杂，脆性问题更难解决。估计再经过较长期的研究和发展，此类高熔点金属间化合物的塑性能有所突破。

表14.5-1　几种铝化物及硅化物的特征

合金	熔点 T_m /℃	密度 ρ /g·cm^{-3}	晶体结构	比弹性模量(E/ρ) /MN·m·kg^{-1}
Ti_3Al	1 600	4.2	$D0_{19}$	35
TiAl	1 460	3.9	$L1_0$	46
Ni_3Al	1 395	7.5	$L1_2$	24
NiAl	1 640	5.9	B2	50
Fe_3Al	1 540	6.7	$D0_3$	21
FeAl	1 250	5.6	B2	47
$MoSi_2$	2 030	6.31	$C11_b$	65
Mo_5Si_3	2 160	8.24	D8m	

金属间化合物高温结构材料主要包括Ti-Al、Ni-Al和Fe-Al等三个体系的以铝化物为基的合金。详细内容参见第2卷第9篇高温合金。

编写：李世琼（钢铁研究总院）

第6章　形状记忆合金

1　概述

一般金属材料受到外力作用后，首先发生弹性变形，达到屈服点，就产生塑性变形，应力消除后留下永久变形。但有些材料，在发生了塑性变形后，经过合适的热过程，能够回复到变形前的形状，这种现象叫做形状记忆效应（SME）。具有形状记忆效应的金属一般是两种以上金属元素组成的合金，称为形状记忆合金（SMA）。

某些合金中具有形状记忆效应（SME）这一现象的发现，可以追溯到20世纪30年代美国哈佛大学A.B.Greninger等学者的报道。Greninger等发现Cu-Zn合金在加热与冷却过程中，马氏体会随之收缩与长大。1951年张禄经等在Au-Cd合金中观察到了单界面相变形成马氏体的正逆转变及其宏观效应的可逆性。数年后T.A.Read等在In-Tl合金中发现了再取向及相变产生的超弹性和形状记忆效应，但一直到60年代初，这种观察到的形状记忆效应还只看作是个别材料的特殊现象，未引起人们足够的重视。直到1963年美国海军武器实验室W·J·Buchler等发现等原子比钛镍合金具有形状记忆特性，才引起世界科学家的重视，对马氏体的各种组织结构、马氏体的相变过程及其机制、形状记忆合金的本质和记忆性能等一系列问题展开了世界规模的研究。各种近代物理、数学方法如群论、晶体学唯象理论都被引入到形状记忆合金及其马氏体相变研究中，同时各种现代检测分析技术如穆斯堡尔谱、正电子湮没技术、示差热分析、高分辨电子显微术及中子衍射等相继采用，计算机模拟相变、模拟时效析出过程，六方晶系的ODF自动诠释分析等现代研究手段得到广泛应用，不断丰富和完善着马氏体相变理论。理论研究的深入不但丰富了对传统相变理论的认识，推动了形状记忆合金的研究和应用，而且为研制新型功能材料提供了理论依据。

在理论研究不断深入的同时，形状记忆合金的应用研究也取得了长足进步，应用所涉及的范围极其广泛，包括机械、电子、化工、宇航、能源、医疗、运输以及日常生活用品等，几乎涉及产业界的所有领域。

迄今为止已经发现有相当多的合金存在形状记忆效应，但只有那些在形状变化时有足够大的可回复形变或能产生足够大的回复力的合金才具有应用价值。目前这样的合金主要是Ti-Ni基合金、Cu基合金及Fe基合金等。

表14.6-1　基本形状记忆合金

合金	成分	相变温度区间/℃	相变温度滞后/℃	晶体结构变化	有无序结构	体积变化
AgCd	44%～49% Cd（摩尔分数）	-190～-50	～15	B2→M2H	有序	-0.16
AuCd	46.5%～50% Cd（摩尔分数）	30～100	～15	B2→M2H	有序	-0.41
CuAlNi	14%～14.5%Al 3%～4.5%Ni（质量分数）	-140～100	～35	DO_3→M18R	有序	-0.30
CuAuZn	23%～28%Au 45%～47%Zn（质量分数）	-190～40	～6	Heusler→M18R	有序	-0.25
CuSn	～15%Sn（摩尔分数）	-120～30		DO_3→2H 或18R	有序	
CuZn	38.5%～41.5%Zn（质量分数）	-180～-10	～10	B2→9R 或M9R	有序	-0.5
CuZnX（X=Si，Sn，Al，Ga）	n个w(X)	-180～100	～10	DO_3→18R 或M18R	有序	
InTl	18%～23%Tl（摩尔分数）	60～100	～4	FCC→FCT	无序	-0.2
NiAl	36%～38%Al（摩尔分数）	-180～100	～10	B2→M3R	有序	-0.42
Ti-Ni	49%～51%Ni（摩尔分数）	-50～100	～30	B2→B19	有序	-0.34
MnCu	5%～35%Cu（摩尔分数）	-250～180	～25	FCC→FCT	无序	
FePt	～25%Pt（摩尔分数）	～-130	～4	Ll2→底心正方点阵	有序	0.8～-0.5
FePd	～30%Pd（摩尔分数）	～-100	小	FCT→BCT	无序	
FeNiC	31%Ni，0.4%C（质量分数）		大	FCT→BCT	无序	
FeMnSi	30%Mn 5%Si（质量分数）		大	FCT→HCP	无序	

表 14.6-1 列出了基本的形状记忆合金。在表中列出的记忆合金系中，Ti-Ni 基、Cu 基记忆合金已进入了实际应用，Fe 基合金也因其廉价和加工性好而引起人们的关注。Ti-Ni 合金以其优良的记忆性能，高的耐蚀性，耐磨性，良好的生物相容性，广泛应用于医疗器械、管接头、传感元件、微驱动元件。铜基合金以其低廉的价格、良好的双向性能及加工性能，也在感温、控温、驱动元件等民用项目上获得了广泛的应用。以不锈钢为基的形状记忆合金因具有良好的力学性能、低成本、耐腐蚀、高温抗氧化及潜在高回复应变等优点，有希望部分替代高成本的 Ti-Ni 和 Ti-Ni-Nb 形状记忆合金，在石油化工工业等领域得到应用。但是铁基记忆合金正处于开发阶段，离实用化还有一段距离，其中的限制因素之一是实际可恢复应变较低，仅约 2%～3%，且不稳定。

除了上述合金以外，各国材料学家们还对其它类别合金进行了广泛的研究并向多元合金方向发展。此外，近年来在某些压电陶瓷中也发现了形状记忆效应，形状记忆树脂的研究也已到了商品阶段。因此，从严格意义上讲，此类材料应称为形状记忆材料。

记忆合金作为一种新型的智能材料，在我国还没有形成规范的国家技术标准，有关部门对此十分重视，已委托有研亿金新材料股份有限公司起草"医疗器械和外科植入物用 NiTi 形状记忆合金加工材技术规范"、国家标准和"医用记忆合金术语"、"非血管用 NiTi 记忆合金介入支架技术规范"等行业技术标准，其它相关标准也将逐步纳入编制计划。

记忆合金研究方兴未艾，未来记忆合金的材料研究将向高温、低温、宽滞后、窄滞后、双程、全程等方向发展；工艺研究将向低成本、高质量、多品种的目标迈进，开发研制记忆合金多孔材料、薄膜、超细丝、纤维、粉末等具有全新用途的功能材料。记忆合金元件的小型化、智能化、大型化是元件设计的不同方向。

2　化学成分

形状记忆合金的性能与化学成分有很大关系，常常通过调节合金成分来调整合金的相变温度、相变滞后等参数，合金一般在较宽的范围内均具有形状记忆效应，实际应用时可根据具体要求加以选择。

对于钛镍合金而言，在二元合金基础上，可以根据不同要求添加 Cu、Fe、Nb、Pt、Pd、Hf、Zr 等多种元素以调节其特性参数（具体可参见"合金元素对形状记忆效应的影响"一节）。针对不同的使用条件，对杂质含量的要求也是不同的。表 14.6-2 给出美国标准 ASTM F0263-00《Standard Specification for Wrought Nickel -Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants》（医疗器械和外科植入物用可加工 Ti-Ni 形状记忆合金技术规范），供参考。表 14.6-3、表 14.6-4 给出铜基记忆合金化学成分及铁基记忆合金化学成分。

表 14.6-2　医用 Ti-Ni 记忆合金化学成分
（美国标准 ASTM F0263-00）

元素	成分（质量分数）/%
Ni	54.5～57.0
Co	0.050
Cu	0.010
Cr	0.010
Fe	0.050
Nb	0.025
C	0.070
H	0.005
O	0.050
Ti	余量

表 14.6-3　铜基记忆合金化学成分

合金	合金成分（质量分数）/%								
	Al	Au	Be	Mn	Ni	Sn	X[②]	Zn	Cu
CuAlNi	14～14.5	—	—	—	3～4.5	—	—	—	余量
CuAlBe	9～12	—	0.6～1.0	—	—	—	—	—	余量
CuAlMn	11～25[①]	—	—	5～20[①]	—	—	—	—	余量
CuAuZn	—	23～28[①]	—	—	—	—	—	45～47[①]	余量
CuSn	—	—	—	—	—	～15[①]	—	—	余量
CuZn	—	—	—	—	—	—	—	38.5～41.5	余量
CuZnX[②]	—	—	—	—	—	—	<10[①]	14～28[①]	余量

① 摩尔分数。
② X 为 Al，Ga，Si，Sn。

表 14.6-4　铁基记忆合金化学成分

合金	合金成分（质量分数）/%								
	C	Co	Mn	Ni	Pd	Pt	Si	Ti	Fe
FeMnSi	—	—	30	—	—	—	1	—	余量
	—	—	28～33	—	—	—	4～6	—	余量
FeNiC	0.4	—	—	31	—	—	—	—	余量
FeNiCoTi	—	10	—	23	—	—	—	10	余量
	—	10	—	33	—	—	—	4	余量
FePd	—	—	—	—	30[①]	—	—	—	余量
FePt	—	—	—	—	—	25[①]	—	—	余量

① 摩尔分数。

3 性能

3.1 物理性能

形状记忆合金的基础物理性能如表14.6-5所示。

表14.6-5 形状记忆合金的基础物理性能

性质	单位	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Fe-Mn-Si
密度	g/cm^3	6.4~6.5	7.6~8.0	7.1~7.2	7.2
熔点	℃	1 240~1 310	950~1 020	1 000~1 050	1 320~1 350
相变潜热	J/g	24.16			
比热容	J/(kg·K)	470~620	390~400	380~480	
热膨胀系数	/℃	11.6×10^{-6}(奥氏体) 6.6×10^{-6}(马氏体)	17×10^{-6}	17×10^{-6}	$15\sim16.6\times10^{-6}$
热导率(20℃)	W/m·℃	18(奥氏体) 8.6(马氏体)	120	75	
电阻率	μΩ·m	~1.0(奥氏体) ~0.8(马氏体)	0.07(奥氏体) 0.12(马氏体)	0.1(奥氏体) 0.14(马氏体)	
热焓	J/kg	3 200	7 000~9 000	7 000~9 000	
磁化率	emu/g	3.0×10^6			
磁导率		<1.002			
耐蚀性能		与300系列不锈钢类似	与铝铜合金类似	与铝铜合金类似	与铁合金类似
耐磨性能		好			
生物相容性		优异	差	差	差

3.2 力学性能

形状记忆合金的力学特性见表14.6-6。

表14.6-6 形状记忆合金的力学特性

性质	相	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Fe-Mn-Si
弹性模量/GPa	奥氏体	70~98	70~100	80~100	
	马氏体	20~41	70	80	
硬度 HV	奥氏体	200~350	140~190	140~190	190
	马氏体	180~200			
屈服强度/MPa	奥氏体	100~800	150~300	150~300	350~450
	马氏体	50~300	80		
抗拉强度/MPa	奥氏体	800~1 500	400~900	500~1 200	700~1 000
	马氏体	700~1 100	700~800	1 000~1 200	
回复应力/MPa		400~600	~200	~200	190~300
疲劳强度($N=10^6$)/MPa		350	270	350	
伸长率/%	奥氏体	15~50	10~15	4~10	12~35
	马氏体	20~60		8~10	
晶粒尺寸/μm		20~100	50~150	30~100	
弹性各向异性因子 $2C_{44}(C_{11}-C_{22})^{-1}$		2	15	13	

在不同温度下，形状记忆合金的力学性能有很大的不同。图14.6-1给出了Ti-Ni合金分别在M_s点以下、A_f点与M_d点之间、M_d点以上典型的单向拉伸曲线。其中，M_d点是能够出现应力诱发马氏体的最高温度。在马氏体状态下（*b*曲线），合金在较低的应力下就能产生相当大的变形，卸载后加热至A_f点以上，样品形状回复，如图14.6-1中虚线所示；而在奥氏体状态下（*a*曲线），产生同样的变形所需应力要大得多，且不再具有形状记忆效应。

当样品的拉伸温度略高于其A_f点（即曲线*C*），在*AB*段，由于应力诱发马氏体产生，样品在应力不变的情况下，应变持续增加；卸载时，样品在较低的应力下回复到奥氏体状态，如*CD*段所示。这种非线性弹性和相变密切相关，称为超弹性或拟弹性。普通金属材料的弹性应变一般不超过0.5%，而形状记忆合金的超弹性应变则可达5%～20%。

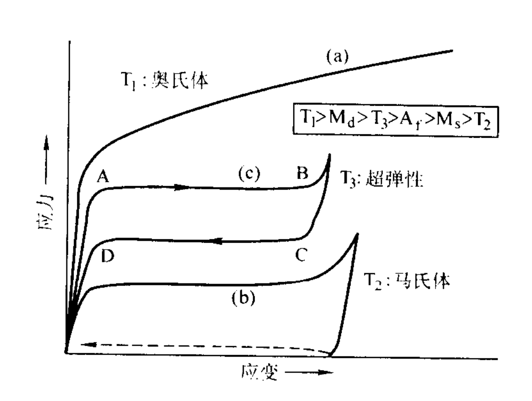


图14.6-1　形状记忆合金不同状态下的典型应力－应变曲线

(a) 奥氏体；(b) 马氏体；(c) 超弹性行为

3.3　形状记忆性能

钛镍基、铜基、铁基记忆合金的形状记忆特性如表14.6-7所示。

表14.6-7　形状记忆特性

性质		Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Fe-Mn-Si
相变温度 A_s/℃		-100～120（Ti-Ni） 200～600（Ti-Ni-Pd） 108～170（Ti-Ni-Zr）	-200～120	-200～200	80～125
温度滞后 /℃		2～30（Ti-Ni） 4（Ti-Ni20%Cu） 66～120（Ti-Ni9%Nb）	5～20	20～30	80～100
单程记忆应变/%	$N<10^2$	6～8	4	4	3
	$N<10^5$	2			
	$N<10^7$	0.5			
双程记忆应变/%	$N<10^2$	6	1	1.2	
	$N<10^5$	2	0.8	0.8	
	$N<10^7$	0.5	0.5	0.5	
超弹性应变/%	单晶	10	10	10	
	多晶	4	2	2	
耐热性/℃		400	200	300	
阻尼特性（SDC）①/%		15	30	10	
超弹能量储存/J·g⁻¹		6.5	1.8		
最大恢复应力/MPa		600～800	400～700	300～600	190～300
最大恢复应变/%		8	3.5	2.0	3
作功能力/J·g⁻¹		4	1		

① 取决于频率与振幅。

3.4　耐蚀性

3.4.1　钛镍合金

Ti-Ni形状记忆合金具有良好的耐腐蚀性能，与300系列不锈钢和钛合金（纯钛，Ti-6Al-4V等）类似。虽然Ti-Ni合金本身也含有对人体有刺激和致癌作用的Ni离子，但由于金属化合物状态和表面钝态保护膜的作用，材料中含有的毒性元素的作用会大大降低。对Ti-Ni合金在不同的环境（如化学介质、模拟人体体液、生物体细胞组织环境等）下的耐腐蚀性能的研究表明Ti-Ni合金具有良好的耐蚀性能。表14.6-8显示了Ti-Ni二元合金耐蚀性能。

3.4.2　铜基合金

Cu基合金的耐腐蚀性能与铝铜合金类似。通常铜基记忆合金晶粒较粗大，作为联接件应力腐蚀严重。合金化等细化晶粒的方法除了对于改善铜基合金的耐腐蚀性能有一定效果外，还可以提高合金的形状记忆特性。

表 14.6-8　Ti-Ni 二元合金耐蚀性能

项目	腐蚀介质	温度	年腐蚀率/mm·a⁻¹
化学介质	1% NaCl	室温	5.5×10^{-5}
	10% HCl		1.6×10^{-4}
	0.1% Na_2S		6.9×10^{-5}
模拟人体液	汉克氏溶液 林格氏溶液 1%乳酸钠 生理盐水 5%葡萄糖 人工唾液 人工汗液 人造胃液	37℃	$<1\times10^{-4}$ $<1\times10^{-4}$ $<1\times10^{-4}$ $<1\times10^{-4}$ $<1\times10^{-4}$ 2.9×10^{-5} 2.8×10^{-5} $<1\times10^{-5}$
人体尿液	pH7.5～8.2 pH5.5～7.5	室温	4.3×10^{-5} 2.6×10^{-5}
动物埋片	兔子背部	38℃	2.4×10^{-5}

3.4.3　铁基合金

Fe-Mn-Si 三元形状记忆合金的耐蚀性较差，而且可回复的变形量一般都小于 3%，为了提高这类形状记忆合金制品的耐蚀性，可采取镀锌、镀镍等表面涂镀处理。近年来开发的 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状记忆合金（不锈钢合金），不仅改善了形状记忆效应，并且还具有很好的耐蚀性，在碱性介质中的耐蚀性能优于 304、316 不锈钢，其耐蚀性为 304、316 奥氏体不锈钢的 4～5 倍。室温蠕变和应力松弛实验表明 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金具有良好的抗蠕变和应力松弛性能，这对于合金的应用具有十分重要的现实意义。这类合金在美、日、法等国均已获得商业应用，但是这种不锈钢基形状记忆合金的生产成本比较高，因此又相继开发了 Fe-Mn-Si-Al-Cu 合金和 Fe-Mn-Si-Cr-Cu 合金等新型铁基形状记忆合金。研究表明，Fe-Mn-Si 三元合金通过添加 Cu、Al 和 Cr 可显著改善耐盐酸腐蚀性和耐硫酸腐蚀性，其耐蚀性随 Cr 含量的增高而提高。Fe-Mn-Si-Cr-Cu 合金具有类似于不锈钢型合金的耐蚀性。加 Cu 能提高 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 型合金的耐蚀性，因为它形成的钝化膜更稳定，加 Cr 对提高合金在海水溶液中的耐蚀性最有效。

3.5　生物相容性

生物相容性是衡量生物材料优劣的重要指标。通常金属植入生物体内，由于生物体液的作用，容易溶出金属离子。金属对人体有潜在毒性，其毒性大小排列为：汞 > 镉 > 铅 > 铬 > 铊 > 锑 > 锇 > 锌 > 锰 > 银 > 镍 > 金 > 锡 > 铋 > 铟 > 铁 > 钯 > 钡 > 锗 > 钴。

有的金属离子会引起致癌、染色体畸变等各种细胞毒性反应。有些元素在纯金属状态下毒性很强，但一旦与其它元素形成合金后却没有毒性表现，如通常用作人体金属的 Ni-Cr 基合金、Co-Cr 基合金、Ti 基合金中含有很强的毒性元素，但这些合金与生物体接触后，形成了稳定性很强的钝态膜，毒性大为降低。

Ti-Ni 合金是一种金属间化合物，对人体有无毒性，其生物相容性如何，国内外对此进行了长期的深入研究。对 Ti-Ni 合金进行细胞毒性、致敏性、遗传毒性（致癌，致畸，鼠伤寒沙门氏杆菌，回复突复，诱变性）、急性毒性、皮内注射、溶血率、抗凝血及植入试验等生物学评价表明，Ti-Ni 合金的各项生物学指标全部达到 QNB0030—1998 医用材料标准，完全符合人体植入物的生物学评价要求，具有优良的生物相容性（表 14.6-9）。在现有的形状记忆合金种类中，铜基记忆合金与铁基记忆合金的生物相容性差，不适合作为人体植入材料，目前仅有 Ti-Ni 记忆合金应用于医学领域。

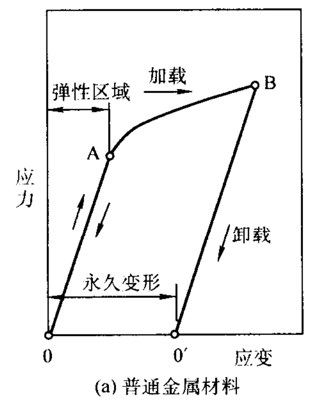
表 14.6-9　Ti-Ni 二元合金生物性能

检验项目	标准要求	检测结果
细胞毒性	无细胞毒性	无细胞毒性
致敏性	无致敏性	无致敏毒性
遗传毒性	无致癌，无致畸 无鼠伤寒沙门氏杆菌 回复突变、无诱变性	无遗传毒性
溶血率	≤5%	0.13%
植入试验	材料植入家兔肌肉 30 天 炎性反应≯Ⅱ级	植入 1 年，符合要求
皮内注射试验	无毒性反应	无毒性反应， 反应评分 0，合格
抗凝血试验 （血管内支架）	无毒性反应 （根据 ISO 10993－11）	符合要求
急性全身 毒性试验	无毒性反应 （根据 ISO 10993－10）	无毒性反应 合格

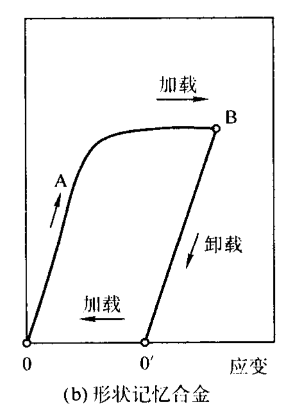
4　特性

4.1　形状记忆特性

4.1.1　形状记忆效应



(a) 普通金属材料



(b) 形状记忆合金

图 14.6-2　形状记忆效应

形状记忆效应（图 14.6-2）是在马氏体相变中发现的，通常把马氏体相变中的高温相叫做母相（P），低温相叫做马氏体相（M），从母相到马氏体相的相变叫做马氏体正相变，或马氏体相变；从马氏体相到母相的相变叫做马氏体逆相变。

形状记忆合金在较低的温度下变形，加热后可恢复变形前的形状，这种只在加热过程中存在的形状记忆现象称为单程记忆效应；某些合金加热时恢复高温相形状，冷却时又能恢复低温相形状，称为双程记忆效应；加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反的低温相形状，称为全程记忆效应。全程记忆效应是一种特殊的双程记忆效应，只发现在富 Ni 的 Ti-Ni 合金中出现。图 14.6-3 为三种不同类型形状记忆效应的对照示意图。

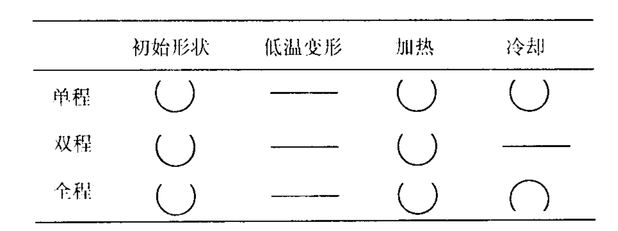


图 14.6-3　形状记忆类型对照示意图

4.1.2　影响形状记忆效应的因素

(1) 钛镍基形状记忆合金

1) 合金成分　合金成分是影响形状记忆特性的首要因素。增加 Ni 含量（在镍含量不超过 51%（原子）的情况下）可使合金的相变点下降，同时母相的屈服强度提高。从相变点与 Ni 含量的相互关系来看，一般 Ni 含量增加 0.1%，相变温度将降低 10℃左右。

加入 Fe、Co（置换 Ni）或 Cr、V、Mn（置换 Ti）等元素可使合金相变点向低温侧偏移，且 Cr 的加入可以提高合金的超弹性，V 元素可以提高合金的屈服强度和超弹性；Nb 元素可增大合金的相变滞后。

有些元素如 C、H、O 是作为污染元素存在于记忆合金，它们也会对合金的性能产生影响。由于用于冶炼用的原材料（商业用的纯钛）中都会含有大概百万分之几百的氧，这使得最终的钛镍合金中的氧不可避免，氧与钛和镍结合成复杂的氧化物，大体成分是 Ti_4Ni_2O，在钛镍合金中以微小的颗粒弥散分布于组织中。由于氧化物形成时消耗的钛镍原子比例不同（2:1），引起基体中合金成分的偏移而影响相变温度和力学性能，鉴于该部分的影响是不可避免的，在最初配料配比时就应将此因素考虑在内。氢原子在某些加工过程（如酸洗、电镀等）中容易扩散进合金基体，当氢含量低于（50～100）$\times 10^{-6}$时，对合金性能影响不大，而当含量超过 400×10^{-6}时合金的力学性能急剧恶化。C 元素在合金中以碳化物形式存在，而通常碳化物是又硬又脆的，所以碳含量最好控制在（300～500）$\times 10^{-6}$范围内，且碳化物在基体中呈细小（$< 5\ \mu m$）弥散均匀分布。

加入 Cu 可使合金的相变滞后减小并降低马氏体的变形应力，但相变温度基本不变。

提高马氏体相变温度的元素大多为第Ⅳ副族和第Ⅷ族元素，如 Au、Pt 和 Pd（替代 Ni）、Hf 和 Zr（替代 Ti）等。

2) 加工处理制度　一般而言，钛镍合金的记忆效应与加工处理履历有很大关系，详见“记忆处理规范”一节。

3) 形变　在马氏体状态下施加的形变 ε（包括卸载后的残余变形和预应变）对钛镍合金随后加热时的形状回复温度和回复率有重大影响。形变提高了钛镍合金马氏体的稳定性，可显著提高逆转变温度 A_s 和 A_f，对 M_s 和 M_f 点则影响不大。对于形变对形状回复率 η 的影响作用，目前还无统一认识，有研究认为形状回复率随着形变量的增加而下降，而也有研究表明存在着一个临界形变量 ε_L，当形变 $\varepsilon < \varepsilon_L$ 时，形状回复率随形变的增加而升高，当形变 $\varepsilon > \varepsilon_L$ 时，形状回复率随形变的增加而迅速下降。

4) 约束状态　约束状态和热循环等对 Ti-Ni 合金的形状记忆特性也起着一定的影响作用，钛镍记忆合金元件在受载情况下，相变温度会有所提高，但形状恢复率会下降。循环对 Ti-Ni 合金的形状记忆特性的影响作用可参见“循环特性”一节。

5) 辐射　在核工程领域，应用钛镍合金作为联结装置引起了科学家们的极大关注。钛镍合金联结件因更容易实现远程控制而有望取代核反应堆的某些结构元件，基于此，人们研究了辐射对形状记忆效应的影响。

当环境温度在常温附近时，中子辐射会抑制钛镍合金的马氏体相变，当环境温度在 423 K 以上时，中子辐射几乎不会对钛镍合金的形状记忆行为产生影响。

Hoshiya 等人研究了中子辐射对 Ti-50.3at% Ni 力学行为的影响。试样的原始状态为完全退火态，在 323 K 温度下经中子辐射后进行不同温度下（173～373 K）的拉伸实验，将试样拉伸到 5%应变后卸载并与未经辐射的试样作对比。结果发现，经中子辐射后的试验曲线与未经辐射的有很大区别，前者超弹性现象消失，卸载曲线沿加载曲线原路返回，不出现滞后，材料的弹性模量很小，在试验温度范围内，应力诱发马氏体转变和滑移变形并未发生。这些变化被认为与中子辐射影响了合金内部的局部点阵结构有关，辐射后在 523 K 下退火处理可以消除这一影响。

(2) 铜基形状记忆合金

1) 合金成分　具有形状记忆效应的铜基合金的一个共同点是它们的母相均为体心立方结构，特称之为 β 相合金。

铜基合金的记忆效应与晶粒大小息息相关，通过晶粒细化可以改善合金力学性能，提高、调整形状记忆性能，细化晶粒最切实有效的方法就是添加合金元素。铜基合金中添加的元素根据作用机理不同大体分为两类：

① 具有较低的溶解度，如 V、Zr、B、Mn、Ni、RE；

② 与合金中其他元素结合，形成细小化合物，如 Ti，RE。

合金元素细化晶粒的机制主要有：①在合金凝固时起变质剂的作用，细化铸态组织；②优先在晶界富集，阻碍晶界移动；③与合金中其它元素结合，形成细小的析出相，在基体弥散分布，阻碍晶界迁移，抑制晶粒长大。

Cu-Zn-Al 合金 M_s 温度与成分的关系如图 14.6-4。

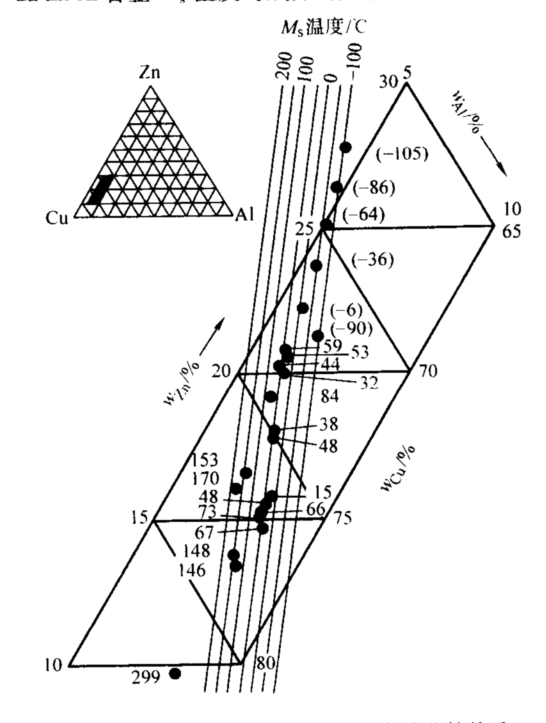


图 14.6-4　Cu-Zn-Al 合金 M_s 温度与成分的关系

2) 加工处理工艺　固溶处理温度对铜基记忆合金的马氏体相变和形状记忆效应有重大影响。在 β 相区高温淬火加热，析出相充分固溶，母相成分渐趋均匀，此时母相尺寸长大为主要的影响因素。若在两相区加热，则 α 或 γ 相析出，成为影响马氏体长大和形状记忆效应的主要因素。

铜锌铝合金固溶处理后直接淬火，试样在刚淬火状态有良好的回复能力，但在室温停留使形状记忆效应明显下降，

以至消失，这就是所谓的马氏体稳定化现象。所以通常采用固溶处理后分级淬火工艺。在分级等温过程中，发生 $B_2 \rightarrow DO_3$ 有序变化，DO_3 有序程度随时间而增加，从而得到较高有序程度的马氏体。有序度越高，马氏体的对称性越低，在变形后再加热到母相时，沿单一结晶学路径恢复形状越容易，形状恢复率也就越大。试样的形状恢复率随等温时间的延长而增加，分级等温温度越高，形状恢复率增加越快，在到达最大值后有所下降。这是由于当等温时间较长后（如超过1 000 s），马氏体的有序度趋于变低的缘故。

除了正常的记忆热处理外，采用一些特殊的制备方法，如急冷凝固法、粉末烧结法，可以制得晶粒细小，形状记忆效应优良的铜基记忆合金。

3）形变　在马氏体状态所加的形变 ε，包括卸载后的残余变形和预应变，对铜基合金随后加热时的形状回复温度和回复率有重大影响。形状恢复温度随着形变量的增加而升高，对于形状回复率 η，存在着一个临界形变量 ε_L（对于 Cu-Zn-Al 合金，ε_L 约为 2%），当形变 $\varepsilon < \varepsilon_L$ 时，形状回复率随形变的增加而近乎线性的增加，当形变 $\varepsilon > \varepsilon_L$ 时，形状回复率随形变的增加而迅速下降。

江伯鸿等导出形变量对回复温度 T_s、回复率 η 的影响的经验公式：

$$T_s = A_s + 14\varepsilon(\%) - 1.3[\varepsilon(\%)]^2$$

$$当\ \varepsilon < \varepsilon_L 时，\eta = K_1\xi(1 - 2\lambda/d)(E\varepsilon - A)$$

$$当\ \varepsilon > \varepsilon_L 时，\eta = K_1\xi(1 - 2\lambda/d)\arcsin^2(\tau_0 + Kd^{1/2})/E\varepsilon$$

式中，d 为晶粒的平均尺寸；ξ 为处于有序位置的原子百分数；τ_0 为单晶体的临界分切应力；K_1 为比例常数 M 与马氏体状态下的弹性模量之积。

4）约束状态　同样，约束状态和热循环等对铜基合金的形状记忆特性也起着一定的影响作用。循环对铜基合金的形状记忆特性的影响作用可参见“循环特性”一节。

（3）铁基形状记忆合金

一般认为铁基形状记忆合金具有良好的记忆效应应具备以下条件：

1）合金母相为单一奥氏体，存在一定数量的层错；

2）尽可能低的层错能，以保证应力诱发马氏体相变时具有较低的相变阻力；

3）相当的母相强度，以抑制相变诱发过程中永久位移的产生，保证肖克莱不全位错的扩展和收缩；

4）较低的铁磁－反铁磁转变温度以消除奥氏体稳定化对应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 转变的阻碍。

影响铁基记忆合金形状记忆效应的因素如下。

1）合金成分　Murakami 等系统地研究了 Mn、Si 含量对多晶 Fe-Mn-Si 形状记忆效应的影响，Mn 含量的变化对马氏体转变温度 M_s 和 Neel 转变温度 T_N 有显著影响。M_s 温度随锰含量的增加而降低，相反，T_N 温度则随锰含量的增加而升高。合金中锰含量小于 20%时，在应力诱发 ε 马氏体片交叉处易产生 α 马氏体，使原子运动不可逆，降低了形状恢复率；但当锰含量增加又升高 T_N 温度，当 T_N 高于 M_s 时，将使 γ 相发生稳定化而不利于马氏体的形成，因而锰含量不宜超过 30%。当 w（Mn）= 29%～30%、w（Si）= 5%～6%时，恢复率最高达 90%以上，最高可恢复应变达 4%，当 w（Si）< 5%时恢复率急剧下降。Si 的加入促进了 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变，对于形状记忆效应有着重要的作用，Si 的作用主要表现在 3 个方面。

① Si 的加入降低了 γ 的 T_N 温度，在 Fe-Mn-Si 合金中，1%的 Si 使 T_N 降低约 25℃，如 Si 含量达到 6%时，T_N 温度小于 M_s，这时合金呈现良好的形状记忆效应。

② Si 可强化 γ 相使合金形变时不易产生永久性滑移，从而可提高合金的形状记忆效应。

③ Si 降低了 γ 相的层错能，ε 马氏体可由母相中的层错形成，层错能降低，γ 中肖克莱不全位错易于活动，有利于 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变。

通过改变锰、硅含量，合理调整 M_s 和 T_N 之间的关系，可使合金在较宽的温度范围内具有良好的形状记忆效应。

Co、Ni、Mo、Al、Cu、C、Ca、RE 等合金元素在适当成分范围内都在某种程度上或对形状记忆效应有利，或对控制 MnS 夹杂的形状有利，或对耐腐蚀性能有利，有的合金元素则对改善加工性能或避免金属化合物产生有利，S 和 P 含量应尽量低。研究表明，Fe14Mn6Si9Cr5Ni 合金的成分具有较好的形状记忆效应。

2）加工方法　日本研究人员采用温轧法使得其形状记忆效应获得大的改善。他们把添加 Nb、C 的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金进行温轧，即在形成记忆效应的时效处理前进行轧制，从而省去了改善性能的热处理工艺。轧制压下率为 14%～30%，达到形状记忆效应的大致目标的变形量的 4%，作为管接头在 200～400℃加热恢复形状，形状恢复力（30%压下量时）为 200 MPa，常温时又返回原状，强度十分好。该方法改善形状记忆特性的原因主要是：①析出物尺寸为 5～10 nm；②析出物均匀分布，在析出物的周围产生大的弹性变形；③由于变形形成了 3～5 nm 宽的极薄片状马氏体等。

另外，在快淬、粉末冶金等一些新工艺方面的研究，可望对改善铁基形状记忆合金的形状记忆效应，扩大其实际应用等有所推动。

3）热机械训练　一般情况下，Fe-Mn-Si 和 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金的可恢复应变不大，约为 2%，且有残余应变，经过重复形变和热处理（退火），即热机械处理（简称为训练），合金的形状记忆效应可有较大幅度的提高。比如，通过几次训练，Fe28Mn6Si5Cr 合金的恢复率可由 50%（$\varepsilon_m = 1.75\%$）提高到 80%（$\varepsilon_m = 3\%$）。另外，训练温度也是影响形状记忆效应的关键因素。训练温度过高和过低都不能有效提高合金的形状记忆效应，对于 Fe28Mn6Si5Cr 合金，最佳的训练温度为 500～800℃，因为在这个范围内进行训练，合金可以产生和积累有序取向的层错和位错结构，从而有利于合金产生更多可恢复的 ε 马氏体，提高合金的形状记忆效应。采用单纯的热循环方式，也能在一定程度上改善合金的形状记忆效应，如对 Fe24Mn6Si 合金进行 273～573K 的热循环 10 次，合金的 ε 相含量由 30%增至 40%，这说明，热循环促进了 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变。热机械训练改善记忆效应的原因除了使马氏体重新取向外，还增加 ε 马氏体的形核部位，使其转变量增加，提高记忆效应。但应注意的是训练次数并非越多越好，过多训练次数由于产生 α' 马氏体而使记忆效应降低。

4）热处理制度　热处理温度显著影响合金的相组成，合金的应变记忆回复性能受热处理温度的影响非常明显。500℃退火处理时，γ 母相内主要为大量的缠结位错及少量的层错亚结构，不同取向 ε 马氏体相交的痕迹仍然保留下来；退火温度为 700℃时，γ 母相内主要为大量的分布均匀、取向一致的层错亚结构。在 700℃以下退火，合金基体几乎全部为 γ 相，随着热处理温度的提高，到了 900℃以上，出现 α 相并随着退火温度的升高而不断增多，950～1 000℃处理，合金中有大量的 α 相存在，从 1 050℃逐渐减少，至 1 050℃以上温度为单一的 γ 组织。一般的 Fe-Mn-Si 合金的退火温度在 650～750℃范围内，应变记忆回复率最高，过低或过高温度退火，都使记忆性能降低。

因退火温度的不同，经同样次数训练后奥氏体母相的组织具有明显不同的特征。通过适宜温度退火时的回复作用，产生规则排列的层错亚结构作为核胚，对于进一步形变诱发

同取向的 ε 马氏体、提高形状记忆效应是至关重要的。随训练次数的增加，层错定向排列越规律，形状记忆效应逐渐增高。相反，过低温度退火训练时，未完全逆转变的 ε 马氏体与新诱发的 ε 马氏体容易交叉作用，引入的滑移位错也不能定向排列或消除。随训练次数增加，ε 马氏体之间的交叉作用越明显，滑移位错数量增加并形成缠结，从而大大降低形状记忆效应。而过高温度退火训练因再结晶作用，消除了每个训练循环所造成的组织特征，不能“遗传”到下次循环时，使得形状记忆效应基本保持不变。可见，退火温度对训练效果起关键作用，回复温度退火训练可有效提高合金记忆性能。

5）预应变　随着预变形量的增加，合金的形状记忆效应降低，记忆回复率下降，但记忆回复应变却对应一个最佳预应变值，在一定的应变条件下，可以粗略地认为记忆回复应变与形变诱发马氏体数量成正比，因此与形变诱发马氏体数量饱和值相对应，出现最大的记忆回复应变。但一般情况下，若预应变量过大，在基体中引入过多的滑移位错或者使 ε 马氏体交互作用加强，从而阻碍肖克莱不全位错可逆移动，就会导致记忆回复率下降。因此一般采用适宜的预应变量，如 5% 的变形量时，可得到较高的记忆性能。

4.2　马氏体相变特性

马氏体相变属于非扩散型固态相变。徐祖耀将马氏体相变定义为：替换原子经无扩散切变位移（均匀和不均匀形变）并由此产生形状改变和表面浮突、呈不变平面应变特征的一级、形核、长大型的相变，或简单地将马氏体相变称之为替换原子经无扩散切变（原子沿相界面作协作运动）并使其形状改变的相变。

按照热力学的观点，马氏体相变可分为热弹性相变、近似或半热弹性相变和非热弹性相变，其判据为：①临界相变驱动力小，热滞小；②相界面能作往复（正、负）迁动；③形状应变为弹性协作，马氏体内的弹性储存能对逆相变驱动力作出贡献。当满足这三个条件时为完全的热弹性相变；当部分满足这三个条件时为近似（半）热弹性相变；当完全不符合这些条件时为非热弹性相变，即一般的变温相变。

热弹性马氏体相变驱动力可由下式表示：

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r t^2 A$$

上式中右边第一项为化学自由能的变化项，第二项为弹性能的改变。因此，在低于 M_s 点的温度下，随着冷却的进行，马氏体晶粒长大，但是当长大到一定程度后，热力学的化学自由能减少与弹性的非化学自由能增加之和达到某一极小值时便停止长大。这种热效应和弹性效应的平衡状态也就是热弹性这一名称的由来。

热弹性马氏体相变过程中，马氏体相的增加并不靠新马氏体生成而靠旧马氏体长大，马氏体含量随温度的变化而变化，且长大速度较慢（用肉眼能看到），相变温度滞后比非热弹性马氏体相变小一个数量级以上。表 14.6-10 对比了热弹性马氏体相变与非热弹性马氏体相变的特点。

表 14.6-10　热弹性与非热弹性马氏体相变特点的对照

相变类型	马氏体量的增加	过冷度/℃	温度滞后/℃	相变体积变化/%	相变速度	相变产物性能
非热弹性	靠新生	~200	~400	4.0	快	硬
热弹性	靠长大	5~30	4~35	<0.5	慢	软

不同的记忆合金的形状记忆机制不同。①钛镍基合金、铜基合金产生形状记忆效应的机制是因为发生了热弹性马氏体相变，部分的铁基合金（如 Fe-Pt、Fe-Pd 系合金）的机制也是如此（发生 $\gamma\rightarrow$面心正方薄片状马氏体相变及逆相变）；②Fe-Mn-Si 系合金（具有半热弹性马氏体相变特性）、Fe-Cr-Ni 系合金（具非热弹性马氏体相变特性）借应力诱发马氏体相变（面心立方 $\gamma\rightarrow$密排六方 ε 马氏体）及其逆相变而产生形状记忆效应；③Fe-Ni-Co-Ti、Fe-Ni-C 和 Fe-25at% Pt（母相有序）合金借助面心立方 $\gamma\rightarrow$体心正方薄片状 α′马氏体相变及其逆相变而呈现形状记忆效应。

马氏体相变是在一个温度范围内发生的。其特征温度点的定义如图 14.6-5 所示。马氏体相变转变开始和终了温度分别记为 M_s 和 M_f；马氏体逆相变转变开始和终了的温度分别记为 A_s 和 A_f。相变温度滞后 ΔT 的大小随合金种类、所处状态的不同而各异。

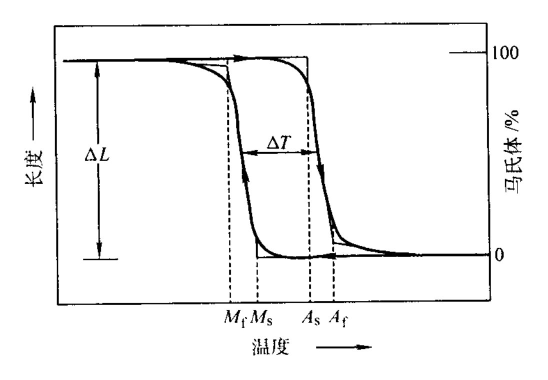


图 14.6-5　形状记忆合金的相变过程及特征温度点

热弹性马氏体相变具有晶体学可逆性，合金的母相与马氏体相的相界面协调性良好，随着温度的升降表现出弹性式推移，推移的位置和温度相对应。这种晶体学的可逆性不仅表现为马氏体晶体结构在逆相变中回复到了原先母相的晶体结构，而且表现为在晶体位相上也得到了完全的回复。

马氏体相变过程中，母相的一个晶粒内会生成许多位相不同，但在晶体学上是等价的马氏体，称为马氏体变体。马氏体变体一般存在 24 种，在各个马氏体变体生成时都伴有形状变化，使合金的局部产生凹凸。但由于若干个马氏体变体组成菱形状片群（或三角锥状片群），合金整体在相变前后形状并不改变，如图 14.6-6 所示。它们互相抵消了生成时产生的形状变化，这样的马氏体生成方式叫做自协作。

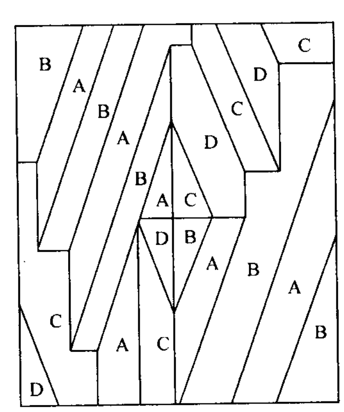


图 14.6-6　由 4 个惯习面变体组成的菱形状片群组织

如果存在有外部应力或内部应力，相对于应力处于最有利位相的马氏体变体就会优先生成，这时，合金的整体将表现出宏观的形状变化。当合金被加热到 A_f 以上温度时，由于马氏体与母相在晶体结构上保持共格关系和热弹性马氏体相变的晶体学可逆性，马氏体通过马氏体逆相变立刻回到与初始状态相同的母相状态，宏观上完全恢复初始形状。这就是具有热弹性马氏体相变的合金形状记忆效应机制。如图 14.6-7 所示。

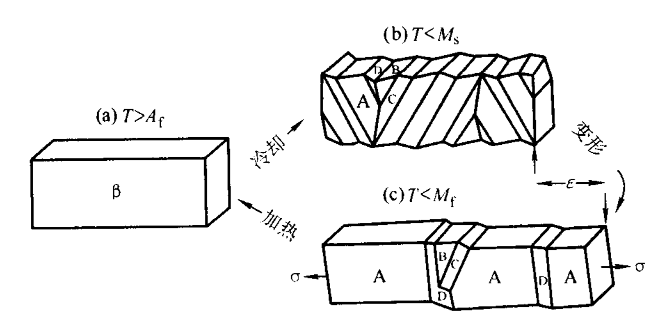


图 14.6-7 形状记忆效应机制
(适用于具有热弹性马氏体相变的合金)
(a) 母相晶体;(b) 冷却到马氏体状态,生成 A、B、C、D 四种自协调变体;(c) 应力作用下,变体 A 占优势;加热至奥氏体状态,形状复原

4.3 超弹性

在 A_f 点以上进行一定量变形,随着应力的去除,应变完全消失,使试样完全恢复的现象,就是相变超弹性,也有称相变拟弹性、相变伪弹性等。

相变超弹性同记忆性能一样是同马氏体相变紧密相关的。研究证明,外加应力可以提高 M_s 点,使得马氏体转变在高的温度发生。诱发马氏体的临界应力同温度的关系可以用 Clausius-Clapeyron 公式描述,即诱发马氏体相变的临界应力随着温度的升高而线性地增加(可参见图 14.6-8)。

图 14.6-8 定性地描述了形状记忆效应和超弹性出现的条件。当形状记忆合金在 A_s 点以下温度变形时,总变形量由三部分组成:弹性变形、由马氏体再取向引起的“塑性”变形以及因滑移引起的塑性变形。其中只有滑移变形是不可回复的。当合金处于 A_s 点以上时,在应力作用下可能诱发马氏体相变,合金总变形量包括弹性变形、由应力诱发马氏体引起的变形及滑移变形。若金属发生滑移变形的临界应力较高,如图 14.6-8 中 (A) 线所示,则金属在负载作用下,将首先发生马氏体再取向或应力诱发马氏体,使合金的形状记忆效应较高或具有超弹性;若金属滑移变形的临界应力较低,如图 14.6-8 中 (B) 线所示,那么受到负载后将首先发生滑移而使其形状记忆效应较低且不出现超弹性。

可见,为了能够提高合金的形状记忆效应以及能够出现超弹性,提高合金的临界滑移应力是十分必要的。

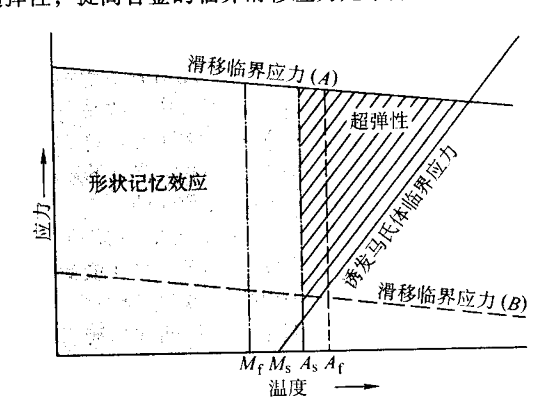


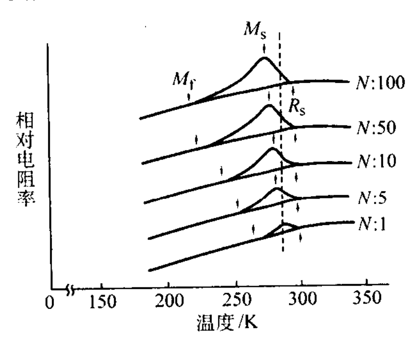
图 14.6-8 形状记忆效应与超弹性效应产生条件的模式图

4.4 循环特性

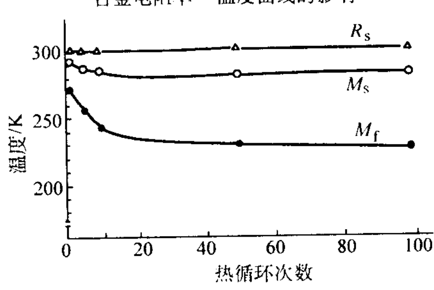
记忆合金在许多应用场合中都是在热和应变循环过程中工作的。合金在加热 - 冷却循环过程和反复形变过程中将伴随着组织结构的变化,从而引起形状记忆特性和其它特性的变化,即会产生相变温度和形变动作的变化。相变温度的变化会引起元件动作温度的失常,形变动作的变化会使元件的作用力不稳定,这两者都会决定着元件能否正常工作和使用寿命。因此合金材料的循环稳定性问题是在设计元件时所要重点考虑的。

4.4.1 钛镍基记忆合金

1) 热循环 在反复进行马氏体相变的热循环之后,合金相变温度将发生变化。由 Ti-49.8at%Ni 合金在热循环过程($N = 1 \sim 100$ 次)中的电阻 - 温度曲线(如图 14.6-9 示)可知:随着热循环次数的增加,曲线的电阻峰增高,M_s 点下降,$M_s—M_f$ 的相变温度区间增大,而 B2→R 转变的开始温度 R_s 不受热循环的影响。



(a) 热循环对 Ti-49.8%Ni(摩尔分数)合金电阻率 -- 温度曲线的影响



(b) 热循环对 Ti 49.8%Ni(摩尔分数)合金相变温度的影响

图 14.6-9

图 14.6-10 给出了在加载条件下热循环对 B2→R 相变应变 (ε_R) 和 R→B19′相变应变 ($\varepsilon_{B19'}$) 的影响。ε_R 和 $\varepsilon_{B19'}$ 两者均随循环次数增加而减小,20 次循环后,ε_R 消失。在诱发 B19′马氏体的温度范围内加载热循环时,M_s 点升高,而正逆相变之间的温度滞后减小(对 A_f 影响不大)。在 M_s 点随循环次数增加而升高的同时,引起 B2→R 和 R→B19′相变重叠,这样便和未加载时的热循环的结果相反。

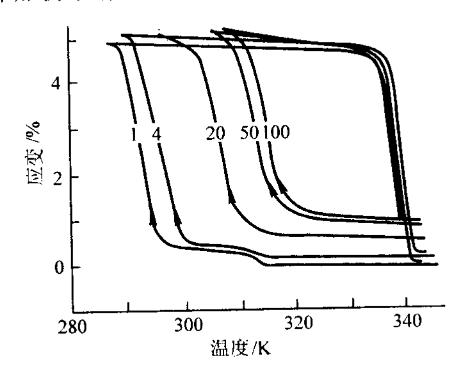


图 14.6-10 热循环次数对 Ti-50.2at%Ni 丝材相变行为的影响

在只诱发 R 相变而不诱发 B19′马氏体的温度范围内加载热循环,即使在 5 万次循环之后也不引起超弹性的任何显著变化。

对于近等原子比合金，如果对其进行应变量大于20%的热机械处理，热循环的上述影响可以消除。这是由于不形成析出物的固溶态合金 σ_s 很低，热循环导致位错增殖而使母相稳定化的结果，热机械处理的效果在于产生高密度位错提高 σ_s。而对于富镍记忆合金（镍合金含量超过50.5at%），则可以采取时效处理使合金形成稳定的析出物，阻止滑移形变的进行，达到稳定相变温区的目的。

2）形变循环　在 M_s 以上温度反复加载、卸载进行应力诱发马氏体相变，称为形变循环。除了热循环的影响外，反复形变（形变循环）下工作的合金同样存在超弹性的稳定性问题。形变对超弹性的影响与应力大小和形变方式有关，必须根据应用元件的实际工作条件做出评价。

经不同处理状态的钛镍合金的应力－应变曲线有着不同的特征。固溶处理材料由于 σ_s 很低，若以5%应变为限，通常在一次循环的载荷下即产生滑移变形，其应力－应变曲线几乎不显示形状回复。经过时效处理的应力－应变曲线在早期变化很显著（特别是富镍合金），但在50次循环后即变得很小，尽管形变应力很高也显示出稳定的超弹性，因此在实际应用前先进行形变循环训练对于稳定材料的超弹性是有益的。如果对时效处理材料进行冷加工的综合处理或训练，其应力－应变曲线几乎不变，可以维持更稳定的超弹性。

在超弹性温度范围内（高于 A_f）形变循环，应力－应变曲线的超弹性闭合环的形状逐渐变化，环的屈服应力和滞后宽度降低，并且永久延伸率增大，如图14.6-11所示。尽管超弹性环的形状变化早期很显著，但在100次循环后即变得很小。

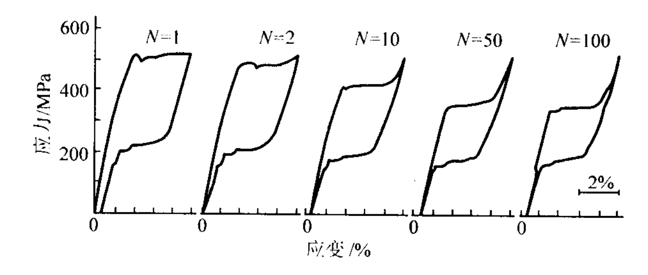


图14.6-11　循环变形对Ti-49.8at%Ni（经热机械处理）**合金应力应变曲线的影响**

钛镍合金在马氏体相变之前表现为R相变，R相变本质上也是一种马氏体相变，对形状变化也有贡献，但R相变及其逆相变的温度区间很窄（约为2 K），相变应变在1%以下。由于应变小，元件设计的动作范围受到一定限制，但另一方面温度滞后很小，循环特性很稳定，当在只诱发R相变而不诱发B19′马氏体相变的温度范围内加载热循环时，即使经过5万次循环后其应力－应变回线也几乎不变，利用该原理已成功在空调机风向调节活门的温度传感器兼驱动源方面得到应用。

3）热机械循环　热机械循环是指在对试样施加恒定的应力下，反复进行热诱发相变。经热机械循环后，合金的形状记忆特性有所提高且可获得双程记忆效应。

4）疲劳寿命　钛镍合金是一种抗疲劳性能优越的记忆合金材料。在弹性区内扭转试验表明，在480 MPa应力下，合金寿命达 2.5×10^7 次。由于马氏体相变缓和了裂纹尖端应力集中的缘故，钛镍合金的疲劳裂纹扩展速率通常比一般材料预计的值低一个数量级。但在实际应用中为利用记忆合金的形状记忆特性或超弹性，马氏体相变的形变条件往往超越弹性区，使得疲劳寿命有大的下降。对Ti-50.8%Ni（摩尔分数）合金的研究表明，经固溶加时效处理后，其超弹性形变中的疲劳寿命至多为 3×10^3 次，但冷加工与时效复合作用的情况下，超弹性形变的寿命提高了10倍。这是因为复合处理不但提高了 σ_s，而且减小了应变量，而应变振幅正要支配着疲劳寿命的决定因素。图14.6-12显示热处理制度对Ti-50.8%（摩尔分数）合金室温疲劳寿命的影响。

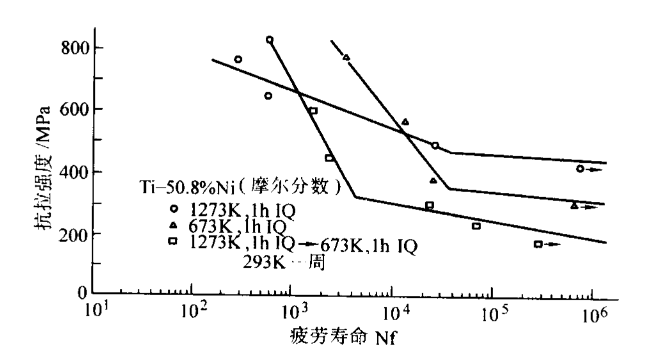


图14.6-12　热处理制度对Ti-50.8%Ni（摩尔分数）**合金室温疲劳寿命的影响**

实际应用中，在利用形状记忆效应的场合，虽然是在热循环和形变循环共同作用下使用，但与利用超弹性的场合，通常在低应力下形变。因此，形变循环对形状记忆效应的影响不像对超弹性那么大，就疲劳寿命而言，一般是可以满足实际使用要求的。

4.4.2　铜基合金

铜基记忆合金不仅价格低廉，而且在单晶时的形状记忆效应和超弹性都十分优良，是一种有推广意义的材料。但由于多晶时容易引起晶间断裂，疲劳强度等循环工作特性比钛镍合金为差，故在使用时必须考虑到这一特点并寻找改善的途径。

1）热循环　铜基合金相变温度受热循环的影响与合金本身的组织结构有关。随着热循环次数的增加，具有B2有序的Cu-Zn-Al合金的 M_s 和 A_f 一起升高。在循环300次后可达到稳定值；而具有 DO_3（或 $L2_1$）有序的Cu-Zn-Al合金与Cu-Al-Ni合金一样，M_s 和 A_f 却随着热循环次数的增加而缓慢降低直至 10^4 还没有稳定。原因在于热循环中高密度位错的导入对有序度的影响与结构有关。经测定，热循环导入的位错的柏氏矢量与结构有关，在B2有序的Cu-Zn-Al合金中为1/2<111>，而在 DO_3 有序的Cu-Zn-Al合金中为1/4<111>，前者只破坏最近邻有序，而后者不仅破坏次近邻有序，而且破坏最近邻有序。前者由于生成残留马氏体，在约 10^3 次热循环后已能看到形状记忆效应的衰退，而后者由于不生成残留马氏体，可以期望得到更稳定的性能。作为改善热循环特性的办法，采取晶粒细化提高滑移形变抗力是有效的。图14.6-13显示热循环次数对Cu-Zn-Al合金相变温度的影响。

2）形变循环　对CuZnAl单晶形变循环的应力－应变曲线研究表明，第一次循环后再次诱发相变所需应力水平 $\sigma_{\beta\to M}$ 降低，但卸载时逆转变过程几乎不变，且在最初的几个应力循环后即出现应变残留。随着循环次数的增加，曲线的移动程度减少，经5～10次循环后，相继两次的滞后已不明显。经500次循环后开始的 $\sigma_{\beta\to M}$ 显著降低，但终了的 $\sigma_{\beta\to M}$ 几乎不变，使应力－应变曲线变陡，即发生所谓的相变硬化。经数百次循环后的试样，都显示完全的双程记忆效应，这与循环过程中形成的缺陷，主要是位错有关。

对于Cu-Al-Ni合金，由于 DO_3 母相结构强度高，滑移形变难以进行，单晶中，在 $\beta_1\to\beta_1'$ 相变形变循环时尽管应力很高，应力－应变回线的形状却几乎不变。但在多晶中，由于难以引起滑移形变，残留应变小则应力集中未能缓和，因此变得很脆。

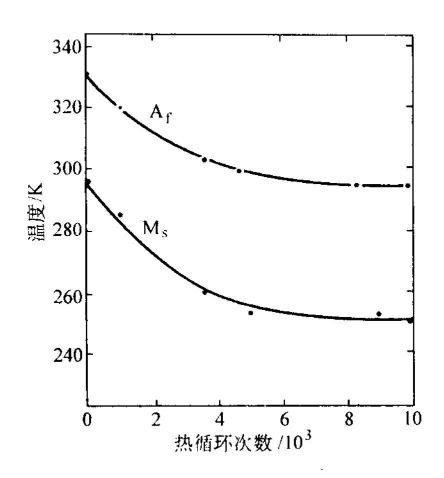


图 14.6-13 热循环次数对 Cu-Zn-Al 合金相变温度的影响

3）热机械循环　与形变循环一样，铜基合金的热机械循环也能获得双程记忆效应，并使相变温度发生变化。对于晶粒细化的 Cu-Zn-Al 多晶，热机械循环次数约数十次可获得完全的双程形状记忆，若基体中存在共格沉淀相，则所需次数还要减少。这比单纯的形变循环效率高得多，对单晶，后者所需的循环次数为数千次。对 Cu-Zn-Ni-Mn-Ti 合金的研究表明，随着热机械循环次数的增加，M_s 和 A_s 均随之而增加，但 20 次后增加缓慢。

4）疲劳寿命　铜基合金的疲劳特性与形变方式有关，母相弹性形变时最佳，马氏体再取向形变时次之，母相应力诱发马氏体变形时最差。

Cu-Al-Ni 合金由于调整应变不协调，滑移难以进行，故无论在哪一种形变方式下，多晶的疲劳寿命都比单晶的低。但在容易引起滑移形变的合金（如 Cu-Zn-Sn、Au-Cd 等）中，屈服应力随晶粒细化而增加，所以晶界的存在能提高疲劳强度，疲劳寿命可以通过晶粒细化而得到改善。

4.4.3 铁基合金

1）热循环　热循环对不同成分的铁基合金的影响作用不同。对于 Fe-Mn 和 Fe-Mn-C 合金，热循环起着奥氏体稳定化的作用，抑制了 ε 马氏体相变；而对于 Fe-Mn-Si 合金，热循环促进了 ε 马氏体相变。如 Fe-24.4Mn 经 305 K 和 575 K 之间热循环 7 次，M_s 下降 66 K，在室温仍保持奥氏体，其中位错显著增加；而 Fe-24Mn-6Si 经 273 K 到 573 K 间热循环 10 次，ε 马氏体由固溶处理后冷却的 30% 增至 40%，经 9 次热循环后，γ 中还很少见到位错，且 ε 马氏体能"重复"形成，即具有记忆性。热循环 10 次使 Fe-24.4Mnγ 中的 $\sigma_{0.2}$ 由 40 MPa 增至 250 MPa；而在 Fe-24Mn-6Si 中仅增加 50 MPa，热循环至更高温度（873 K），则 ε 马氏体量并不增加，γ 强化较弱，ε 马氏体形成的记忆性很差，表示热循环至较高温度使位错重排，失去运动的可逆性。

2）热机械循环　无论是对热弹性马氏体相变合金，还是非热弹性马氏体相变合金，经过一定的热机械循环后，其形状记忆效应均可得到提高，对于 Fe-Mn-Si 系合金尤为如此。处理方法是将合金在低于 M_d 某一温度下变形，使之发生 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变，然后在高于 A_f 的一定温度下退火，合金发生 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变同时形变得以恢复，如此反复进行，称之为热机械训练。热机械循环在母相中引入了晶体缺陷，随着循环次数增加晶体缺陷密度随之升高，这些晶体缺陷可以成为 ε 马氏体的核坯。随循环次数的增加，应力诱发 ε 马氏体量增加且呈现区域化发展趋势，这种区域化发展趋势有利于避免应力诱发 ε 马氏体片因相互交叉而引起的稳定化，从而有利于马氏体逆转变，提高应变恢复率。比如，对于 Fe-14Mn-9Cr-5Ni-6Si 合金，在室温应变 4%，经 600℃下退火 4 次，诱发应力在 70℃时降低约 10 MPa，屈服应力随训练次数增加而减小，应力诱发相变温度区间由 50～90℃拓宽到 0～140℃，同时形状记忆恢复率逐渐升高。

总之，进行适当的奥氏体预应变、适当热机械训练以及适当温度和应变量的马氏体变形，使得到尽量多的单变体马氏体，并使经受完全逆相变，是提高铁基合金形状记忆效应的处理工艺。

5 制备与加工

5.1 钛镍合金的制备与加工

钛镍合金的炼制方法有熔炼法、粉末冶金法、离子溅射法等。当然，迄今为止最常用的还是熔炼法。

5.1.1 熔炼

合金成分和杂质含量对于钛镍合金的性能，特别是记忆性能有着显著的影响，一般在实用成分（摩尔分数）范围（Ti-Ni49.5～51.5%）内镍含量每变化 0.1%，相变温度将变化 10℃，因此熔炼过程中应注意控制组成成分和杂质元素的含量，并保证成分均匀分布。

由于合金成分中钛的化学活性，该合金熔炼和铸造必须在真空或惰性气体中进行，且应避免与坩锅反应。各种熔炼法特征、均匀性及夹杂物的影响见表 14.6-11。

表 14.6-11 各种熔炼法特征、均匀性及夹杂物的影响

项目	高频感应		电弧	电子束	等离子体
气氛	真空、不活泼气体		真空	真空	真空、不活泼气体
坩埚	石墨	水冷铜	水冷铜	水冷铜	水冷铜
均匀性	☆	☆	○	△	○
成分控制	☆	☆	△	×	○
夹杂物	△	☆	☆	☆	☆

注：符号☆○△×表示由优到劣排列。

真空感应水冷铜坩埚熔炼是近年来发展的新技术，铸锭成分均匀、夹杂少，但由于造价昂贵，所以目前熔炼 Ti-Ni 合金的主要方法还是采用石墨坩埚真空感应熔炼法，在我国更是如此。采用石墨坩埚熔炼时，只要工艺适当，可以将碳含量（质量分数）控制在 0.05% 左右，同样能得到高品质钛镍合金铸锭。

石墨坩埚真空感应熔炼钛镍合金的工艺流程如下。

① 备料

选用 0 级以上海绵钛、1 级以上电解镍，清洁干燥后按所需成分配重，置于三高（高纯、高强、高密）石墨坩埚中。

② 抽真空至 0.1 Pa、漏气率小于 25 μl（L.s）后通电熔炼，充入氩气，使材料在保护气氛下熔化。

③ 坩埚中合金熔化后抽真空进行精炼。

④ 充氩气浇注在三高石墨模中。

5.1.2 热加工

钛镍合金铸态组织的热加工性能较差，应选择较好应力状态的变形方法来加工，如挤压、锻造、热轧等，而不应选择拉拔和斜轧穿孔等加工工艺。变形后的组织加工性能得到很大改善，可以进行锻造、挤压、热轧、旋锻、拉拔、斜轧等工艺过程，以获得各种规格的板、棒、丝材。

热加工的关键是加工温度的选择，过低时变形抗力大，不易操作，过高会引起严重氧化，造成塑性急剧下降。对 Ti-50%Ni（摩尔分数）合金在不同温度下的应力应变曲线在

500℃以上的高温，合金抗拉强度逐渐走低，而延伸率呈上升趋势，表明Ti-Ni合金热加工性能随温度的升高而提高，但在900℃以上时，合金表面和内部氧化程度加剧，通常钛镍合金的热加工的温度选择在700~800℃。

5.1.3 冷加工

作为金属间化合物的钛镍合金是可以冷加工的材料，但冷加工性能较差，加工硬化率高，道次变形量小。钛镍合金在M_s点（室温附近）屈服强度较低，所以从理论上来讲，钛镍合金的冷加工最好在M_s附近加工。但实际应用时，由于M_s点随Ni含量的变化显著，如Ti-51at%Ni的M_s点约为-50℃，在如此低温下加工并不现实；又如Ti-51at%Ni的M_s点虽在室温附近，但一方面冷加工时产生的热量会使合金温度升高，导致屈服强度大幅升高，另一方面合金在加工过程中会产生激烈的加工硬化，从而无法继续加工。因此钛镍合金冷加工过程中必须严格控制变形程度和变形速度，以拉拔为例，道次加工量一般控制在10%~20%，火次加工量为40%~50%，冷轧的道次加工量一般控制在10%以内，且轧制过程中必须加上较大的前后张力。各火次之间必须进行中间退火处理，退火温度一般介于700~850℃之间，退火时间一般为5~10 min，特别需要注意的是，由于形状记忆效应，每次退火处理中，丝径会变粗，应预先将这一因素考虑在内。

5.1.4 其他制备方法

1）粉末冶金法　用粉末冶金法制备钛镍合金有两种工艺：纯金属粉末烧结和合金粉末烧结。前者是事先将一定比例的纯钛、镍粉末混合加压，然后在真空下进行烧结，采用该种方法不可避免地存在着成分不均的问题。后者是采用预先合金化的粉末进行烧结，该方法所制得的合金成分均匀性得到了一定程度的提高。可以采用等离子旋转电极法来制得供烧结的合金粉末电极，其原理是将合金制成电极，在高能的等离子弧的加热下作高速旋转，熔融的合金在离心力的作用下呈雾状飘洒后凝结成微细粉末，合金粉末经烧结和热等静压成形。经该工艺制得的合金具有与真空熔炼法制得的合金类似的良好形状记忆效应。

即便粉末冶金过程中因缺少熔炼过程而存在成分不均现象，仍可实现精确控制相变温度，即将几种具有不同相变温度的合金粉末以经过精确计算的比例混合后烧结，可获得所需的相变温度。该方法在应用中需严格控制原料粉末的杂质含量和烧结周期，以防出现烧结坯中氧含量过高而导致加工塑性差的现象。

2）燃烧合成法　燃烧合成法是近年来发展的新技术，它是通过自身反应热来合成合金的。将钛粉和镍粉在坩埚中以一定比例混合加压后点燃，无需外界再提供热量，利用反应自身产生的反应热即可延续整个粉末完成反应，故又称为自蔓延合成法。该方法制得的合金成分均匀，但具有一定的孔隙，所以需要借助电弧重熔或热等静压的方法致密化以期得到所需孔隙度的合金材料。自蔓延合成的多孔钛镍材料可用于过滤器、骨科材料，应用前景广阔。

3）精密铸造法　精密铸造法可用于制备形状复杂的元件。比如精密压铸法可以用来制备精密的齿科元件，如牙冠等，大致过程如下：先依据传统方法准备好所需制备元件的模具，将适量的钛镍合金块置于模具上方，用氩弧加热，当钛镍块熔化后，在氩气的作用下挤压进模具中，合金凝固后，将模具打破，取出合金铸件并在1 023 K下进行热处理。由此得到的铸件的形状恢复率大体约为冷加工态合金的一半。

4）急冷凝固法　急冷凝固法是将熔融状态的合金直接喷射在处于水冷的滚筒上，使熔融的合金在瞬间凝固，该方法原先是用来制备非晶材料的，现亦可应用于钛镍合金薄带材（约数十微米厚）的制备。特别地，该方法可用来制备用常规方法难以制备的新型合金，如采用传统方法制备钛镍铜合金时，当铜含量超过10%时，合金由于很脆而难以热轧成薄带材，现可由该法直接制得钛镍铜合金薄带。随着铜含量的增加，钛镍铜合金薄带的相变滞后逐渐减小，这与体材所表现出来的趋势是一致的，但所具有的可恢复应变要大得多。这得益于钛镍合金薄带所具有的独特组织：在急冷凝固过程中引入的织构和高密度位错。该方法制备工艺简单，恢复力大，但目前其脆性问题尚未得到很好的解决。

5）溅射沉积法　钛镍合金薄膜可用来制作有着广泛应用前景的微驱动器，厚度小于20 μm的钛镍合金薄膜可以用气相沉积法来制备，蒸发法和离子镀法因无法很好地控制化学成分而不适合钛镍合金薄膜的制备。溅射沉积法是制备钛镍合金薄膜最具前景的方法，其基本原理如图14.6-14。经电场加速的氩离子轰击钛镍靶材表面，溅射出的合金原子沉积在对极基底上而形成薄膜，制备钛镍薄膜时，可用玻璃或岩盐作为沉积基底材料。然而直接使用钛镍合金作为靶材制得的薄膜，由于在沉积过程中钛的氧化，成分通常会呈现贫钛富镍的现象。因此可通过在钛镍合金靶材的表面覆盖数片纯钛片来调整薄膜成分。

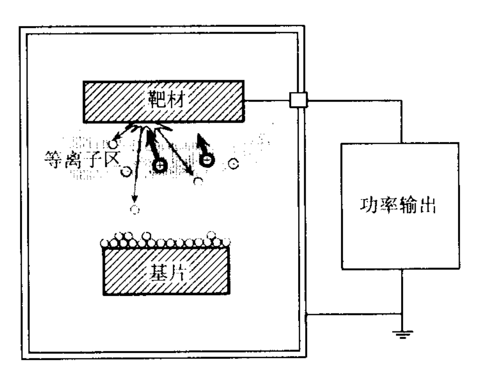


图14.6-14　溅射薄膜生长原理示意图

当沉积基底的温度保持在423 K之下时，沉积的钛镍合金薄膜呈非晶态，并不具有记忆效应，只有将薄膜在673 K以上温度退火后，非晶态薄膜才会结晶化，结晶化通过在非晶相中形核并长大成B2相晶粒。

近等原子比钛镍合金（50.0%~50.5%Ni，摩尔分数）薄膜在结晶过程中没有发现化合物析出现象，而在富镍合金中（>50.6%Ni，摩尔分数）发现有Ti_3Ni_4相析出。结晶化后的薄膜组织与体材相同，只不过具有细得多的B2晶粒（晶粒大小与热处理制度有关，一般为数微米）。总的来说，薄膜所具有的形状记忆特性与体材相比没有本质的不同，且晶粒细化有效提高了基体强度和形状记忆特性，具有良好的形状记忆效应。

与近等原子比和富镍的钛镍合金相反，经溅射沉积和结晶化后的富钛的钛镍合金薄膜具有与体材截然不同的组织和性能。在非晶薄膜的结晶化过程中，根据热处理温度和成分的不同，可同时发生GP区（Guimier-Preston zone）和Ti_2Ni相析出或只有其中之一析出。与基体共格的盘状GP区可有效提高位错的临界滑移应力，因而提高了薄膜的形状记忆效应。将成分（摩尔分数）为Ti-48.2%Ni的薄膜经754 K、1 h退火处理，在试样中观察到有GP区，但没有Ti_2Ni相析出。对其在不同恒载（30~570 MPa）下进行热循环试验并测定其应变-温度曲线如图14.6-15所示。研究表明，薄膜具有B2→R→M相变，随着外加载荷的增加，薄膜的可恢复应变逐步提高。当载荷为240 MPa时，试样仍能几乎完全恢复，可恢复应变为5.5%。

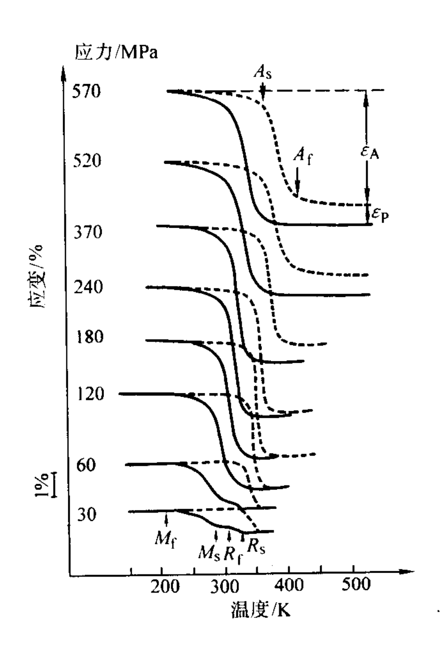


图 14.6-15 Ti-48.2%Ni（摩尔分数）合金薄膜在不同载荷下热循环时的应变－温度曲线

在恒载荷作用下，钛镍合金（尤其是近等原子比合金）薄膜的 M_s 点和可恢复应变随热循环次数的增加而显著升高，随后达到某一稳定值。而且富镍的钛镍合金薄膜在经约束时效后可获得良好的双程形状记忆效应。

当钛镍合金薄膜用于微驱动器时，B2→R 相变尤为重要，因为该相变温度滞后小且对温度很敏感，响应速度快。R 相变温度主要与合金成分有关。对不同成分的二元钛镍合金薄膜（经 734 K、1 h 退火处理）的研究表明，在富钛区间（摩尔分数 47%～50%Ni），R 相变温度基本保持不变，约为 335 K，在近等原子区（摩尔分数 50%～50.5%Ni），镍含量每增加 0.1%，R 相变温度大约下降 9.6℃。当镍含量超过 50.5%进入富镍区（50.5%～52.5%Ni）后，R 相变温度又趋于稳定（约为 287 K）。

钛镍合金薄膜的 R 相变温度还与时效制度有着密切的关系。对于富钛的钛镍合金薄膜，提高退火温度对 R 相变温度无明显影响，但可使 B19′马氏体相变温度升高。而对于富镍的钛镍合金薄膜，R 相变温度则随着退火时间的延长而升高。

迄今为止，人们已成功地用直流和射频磁控溅射、等离子体溅射沉积、激光熔融技术在各种衬底上制备出厚度为 20 μm 的形状记忆合金薄膜，合金成分有 Ti-Ni、Ti-Ni-Cu、Ti-Ni-Pd、Ti-Ni-Hf 等。

5.2 铜基记忆合金的制备与加工

铜基记忆合金的炼制方法有熔炼法、粉末冶金法、急冷凝固法等。目前熔炼法仍是制备铜基合金的基本方法。

5.2.1 熔炼

铜基合金可在大气或真空中熔炼，对成分的精度及材料的均匀性要求很高，所以在熔炼时对原料、熔炼炉、熔剂的选择，以及对熔炼参数的控制等各方面都有严格要求。

以铜锌铝合金熔炼为例，铜、锌、铝三种元素的密度、熔点、沸点及扩散速度均不同，应注意设定好熔炼条件，以控制蒸气压很高的锌和氧化热很高的铝的飞散。为抑制成分偏析，采取使用中间合金为母材的方法，即将 Cu-Zn 合金和 Cu-Al 合金作为熔炼 Cu-Zn-Al 合金的母材，然后再添加 Zn 和 Al 来调整合金成分，可取得满意效果。

熔剂在熔炼和浇注过程中起着重要的作用，它不但可以阻断合金熔液与空气的氧化，还可以将金属氧化物再熔化，有的熔剂还能在铸锭的内部造成低度黏性。Cu-Zn-Al 合金熔炼时使用的熔剂一般采用硼砂、氯化钠和氯化钾三者混合使用（$Na_2B_4O_7$: NaCl : KCl = 1:2:2）。一般选用高频感应熔炼炉、石墨或氧化铝坩锅。如在大气中熔化可使用熔剂并以木炭覆盖熔池表面。

成分对相变温度的影响，由图 14.6-4 或经验公式得出。

对于 Cu-Zn-Al 系：

$M_s(\mathrm{K}) = 2221 - 52w_{Zn} - 137w_{Al}$

对于 Cu-Al-Ni 系：

$M_s(\mathrm{K}) = 2293 - 134w_{Al} - 45w_{Ni}$

对于 Cu-Al-Be 系：

$M_s(\mathrm{K}) = 911 - 43w_{Al} - 302w_{Be}$

对于 Cu-Al-Mn 系：

当 Al 含量（摩尔分子）不低于 20% 时 $M_s(\mathrm{K}) = 2129 - 63.2x_{Al} - 63.9x_{Mn}$

当 Al 含量（摩尔分子）低于 20% 时 $M_s(\mathrm{K}) = 1192 - 25.5w_{Al} - 73.2w_{Mn}$

5.2.2 冷、热加工

铜基记忆合金的冷加工性能与组织紧密相关。以 Cu-Zn-Al 合金为例，当合金组织为 β 相时，合金晶粒粗大，比较脆；当组织为 γ 相时，脆且硬，几乎不能进行冷加工；而当合金组织为（α＋β）两相共存状态时，则可进行冷加工。当 Zn 含量和 Al 含量比较低时，可以通过热处理得到（α＋β）相，此外，通过添加第四元素，如 V 或 Nb 元素，不仅可以细化晶粒，冷加工性能也在很大程度上得到改善，即使在 β 单相状态下，延伸率也有很大提高，可以进行冷加工。

Cu-Zn-Al 合金热加工性能很好，在（α＋β）相状态下具有超塑性，可以热锻方法很容易地加工出形状复杂的元件。

Cu-Al-Ni 合金的加工性能很差，特别是冷加工完全不可能，但在添加 1%以下的钛使晶粒细化后，冷加工在一定程度上成为可能，热加工则变得很容易。

5.2.3 其他制备方法

（1）粉末冶金法

一般而言，铜基记忆合金为了达到细化晶粒的目的，常在基底成分中添加 Ti、Zr 或 Nb 等元素。但该方法的细晶效果并不理想，而且晶粒在随后的热处理过程中容易长大。粉末冶金法虽然成本较高，工艺参数难以控制，但可制得具有稳定细晶、疲劳强度和疲劳寿命较好的铜基记忆合金。铜锌铝合金粉末可用水雾化法制得，而且此方法经济性较好，将合金粉末预压入型坯并在 1 073 K 温度下压制成形，随后立即在淬水处理，晶粒粒径可达 30 μm。采用该工艺制得的铜锌铝合金中含有一定数量的微细、伸长了的氧化铝颗粒，均匀分布在合金中，因此该合金的疲劳寿命得到了显著的提高，可进行一万次的反复应变循环，疲劳强度达到 400～530 MPa。

（2）急冷凝固法

使用该方法所得铜锌铝合金晶粒粒径为 10～20 μm，但在熔化喷射过程中，锌会蒸发，所以难以得到稳定的材料特性，而且这种方法所能得到的材料形状仅限于薄带材。

（3）溅射沉积法

人们已成功地用溅射沉积法制备出厚度为 20 μm 左右的铜基形状记忆合金薄膜，如 Cu-Al-Ni 等，薄膜的质量与性能主要受冶金因素和沉积条件的影响。

5.3 铁基记忆合金的制备与加工

铁基形状记忆合金可利用传统的炼钢方法和加工设备批量生产，但加工时应注意由于 Fe-Mn-Si 合金的热变形抗力很高（约为 18－8 不锈钢的 1.5 倍）而熔点又低，所以热加

工温度的设计很重要。可以在变形抗力低的高温区域加工，但是加热到1 200℃附近时就会丧失变形能力，易破裂，以致完全不能进行加工，这是由于成分偏析所致，而且钢坯尺寸越大越严重，若能避免成分偏析，则可保证良好的加工性，最好是在850℃左右较低的温度下加工。真空感应炉熔炼的1t重的钢坯，可进行轧制、锻造和异型轧制等热加工，因加工硬化性大，室温加工变形量达15%、温加工达50%左右时即需加以退火，退火温度宜选用800～950℃。

6 工艺性能

表14.6-12给出了钛镍合金、铜基合金、铁基合金工艺性能对比。其中熔炼铸造、热成形（锻造、轧制、挤压）、冷加工性能可参见"记忆合金制备"一节。

表14.6-12 钛镍合金、铜基合金、铁基合金工艺性能对照表

工艺性能	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Fe-Mn-Si
熔炼铸造	困难，真空氛围	中等，空气氛围	中等，空气氛围	中等，空气氛围
化学成分控制	困难	容易	容易	中等
成形（锻造、轧制、挤压）	热加工，困难	温加工，容易	热加工，容易	中等
冷加工	困难	中等	很困难	中等
切削加工	困难	很容易	容易	容易
焊接	困难	困难	困难	容易

由于钛镍合金的布氏硬度达到90，其切削性能很差，钻孔特别困难，使用高速钢工具，其寿命很短，因此一般使用硬质合金刀具，如碳化钨。切削速度不宜过快亦不宜过慢，需针对具体条件选择最佳切削速度。研磨加工时，采用绿色碳化硅砂轮较好。

但要，当采用电火花切割钛镍合金还是比较容易的，这与电火花加工的原理有关，而与钛镍合金的硬度无关。

Ti-Ni合金的焊接较为困难。当使用传统的GTA法（Gas Tungsten Arc Welding）焊接时，如屏蔽不完全，焊接过程中易造成N、O、H等元素渗入而使焊接部分材料脆化。故近年来采用电子束熔焊和对接电阻焊。用电子束熔焊前，钛镍合金母材必须进行973 K/1 h的热处理，熔焊后通过研磨除去焊缝处的微裂纹，然后重新进行973 K/2 h去应力处理，以保证焊缝有足够的强度和延伸率。丝材的对接可采用对接电阻焊。

Cu-Zn-Al合金的切削加工性能很好，无论是β单相组织，还是（α+β）两相组织，都不存在任何问题。

铁基合金的焊接性好，目前多采用TIG、等离子、电阻焊等焊接方法焊接。目前多以管筒件形式使用，其尺寸多为ϕ20 mm至ϕ200 mm以上，t（壁厚）/D（直径）比 $<10\%$，大多由板材冲压成形后焊接制成。

7 记忆处理规范

7.1 钛镍合金的记忆处理规范

钛镍合金的记忆特性的实现必须通过记忆处理。记忆处理可以先在一定温度下（通常大于M_d）热成形，随后进行记忆热处理；也可以在低温下变形，约束变形后的形状在一定温度下（远大于M_d）热处理以实现合金的记忆功能。

形状记忆合金在较低的温度下变形，加热后可恢复变形前的形状，这种只在加热过程中存在的形状记忆现象称为单程记忆效应；某些合金加热时恢复高温相形状，冷却时又能恢复低温相形状，称为双程记忆效应；加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反的低温相形状，称为全程记忆效应。全程记忆效应是一种特殊的双程记忆效应，只发现在富Ni的Ti-Ni合金中出现。

7.1.1 单程记忆处理

钛镍合金的单程记忆处理有三种方法：中温处理，低温处理，时效处理。

1）中温处理 将冷加工后的钛镍合金按照所需形状加工成形，然后在400～500℃进行几分钟至几小时的热处理即可获得单程形状记忆效应。中温处理的关键在于记忆处理前的合金在冷轧、冷拉等加工过程中充分地加工硬化。此方法工艺简单，应用广泛。对经400℃和500℃保温1 h后的Ti-49.8%Ni（摩尔分数）合金在不同温度下的应力应变曲线研究表明，经400℃处理后的合金，其高温曲线超弹性回线下方体现着回复力大小的应力比经500℃处理后的合金大得多，而经500℃处理后的合金在M_s点附近的屈服应力很小。

经这两种热处理的合金均可得到良好的形状记忆特性和超弹性，但具体性能有很大的差异，应根据具体应用要求来确定恰当的热处理规范。当要求高温下回复力大，而低温时变形较容易达到时，可采用400℃处理。而当记忆合金元件与偏动元件组合使用，或采用差动式双程记忆合金元件，希望低温时的变形力和高温时的回复力之差较大时，可采用500℃处理。但当记忆处理温度超过500℃时，合金的疲劳寿命会迅速下降，因此在将记忆合金元件作为动作元件使用，需频繁做功，希望元件疲劳寿命长时，还是采用较低温度处理较好。

对于经过热加工的合金，可在常温下变形，约束其形状后在400～500℃下处理，也可获得单程记忆特性。

2）低温处理 在800℃以上温度使钛镍记忆合金完全退火，然后在室温下加工成形，再在200～300℃保温数分钟到数十分钟即可实现低温处理。

钛镍记忆合金经完全退火后变得十分柔软，很容易加工成形，可以制成形状复杂、曲率半径很小的元件，其缺点是形状记忆特性、疲劳寿命不及经中温处理的元件。

3）时效处理 将钛镍合金经过800～1 000℃均匀化处理后快冷，再放入400℃左右的温度下保温数小时，即可获得单程记忆效应。经时效处理的合金的形状记忆特性与经中温处理的相近，但工艺较复杂，成本较高。

由于该方法是利用了富镍合金中镍含量较多、处理过程中化合物的析出造成析出硬化这一特点，故时效处理法仅适用于富镍记忆合金，且一般镍含量在50.5%（摩尔分数）以上。

当然，我们也可将经热加工变形后的钛镍合金在常温下按所需形状进行加工，然后约束其形状在450℃左右进行时效处理，同样能得到单程记忆功能，且其疲劳寿命较上述方法高。

7.1.2 双程记忆处理

钛镍合金的双程记忆处理有三种方法：训练、约束处理、强制变形。

1）训练 将变形后的钛镍合金经高温作用以获得所需形状，随后在M_s点附近低温变形，加热合金使其恢复到原来的形状，多次重复上述低温变形及升温过程，即可得到双程记忆效应。

2）约束处理 钛镍合金经700℃固溶后，在A_f点以上温度变形并约束此形状，在500℃左右进行时效处理，也可得到双程记忆效应。该方法具有工艺简单、一致性好的优点。

3）强制变形 通过对低温马氏体状态下的合金进行一定限度的、10%以上的强制变形也可得到双程记忆效应。

值得一提的是，上述方法得到的双程记忆效应，降低到低温时的形状回复力比升到高温时的形状回复力小，只有高温时的20%左右。

7.1.3　全程记忆处理

富镍的钛镍形状记忆合金经过约束时效，就会表现出全程记忆效应。

7.2　铜基记忆合金的记忆处理规范

7.2.1　单程记忆处理

单程记忆处理是将经过成形后的铜基记忆合金元件进行β化处理和淬火处理，即将合金加热到β相区并保温一定时间，使合金组织全部变为β相，在β相状态下固定合金元件的形状并进行淬火处理。热处理工艺参数设定原则是热处理时间要短，在保证完全β化的前提下，尽可能降低处理温度，而淬火冷却速度不能慢。以Cu-Zn-Al合金为例，其β相变温度为690℃，β化处理温度以800～850℃为宜，保温时间10 min左右。经充分β化处理的元件需进行淬火处理。

淬火处理可分为直接淬火和分级淬火。直接淬火是将β化处理后的元件直接淬入室温水或冰水中，当元件尺寸大时，常使用KOH淬火剂，但需注意的是，淬火介质的温度要控制在A_f点以上。为消除淬火过程中产生的过多空穴对组织稳定性的影响，淬火后应立即将元件在100℃下保温适当时间。分级淬火是把β化处理后的元件先在150℃左右的油中淬火，停留一定的时间后注入室温水中。研究表明，保温时间必须大于2 min才可能得到完全的形状记忆效应，相变温度基本上是随停留的时间增加而升高。

7.2.2　双程记忆处理

铜基合金与钛镍合金的双程记忆处理主要方法是一致的：强制变形法、约束处理法、训练法。目前工业上批量制造铜基合金时，主要采用的是训练法。

8　表面处理

8.1　氧化处理

记忆合金的氧化处理最主要的目的就是优化合金的记忆特性和力学性能。钛镍合金元件在拉拔、轧制等制备和热处理过程中，根据成分和工艺的不同，表面会产生不同颜色、厚度的氧化层，颜色有黄色、深褐色、深蓝色、黑色及灰色等等，厚度从不到50 nm到超过500 nm埃不等。当加工过程比较理想时，会得到光滑、亮泽、与基体结合牢固的氧化层，许多记忆合金产品即保留这种表面状态为最终使用状态，钛镍合金表面的氧化物层通常是由大量稳定的TiO_2和少量的NiO或Ni_2O_3组成。通过特定的热处理可以得到我们所期望的颜色，如金色、浅蓝、品蓝等。迄今为止，采用阳极氧化法来得到所需颜色氧化膜的研究还没取得成功。

研究表明，钛镍合金在400～500℃温度区间下热氧化时的恒温动力学曲线遵循对数规律；而在600℃温度下的恒温动力学曲线遵循近抛物线规律。

8.2　机械处理

机械处理包括锯、剪切、喷砂、粗磨、精磨、旋转工具研磨、超声波研磨等，用于去除元件的多余部分，以达到元件的公差尺寸、表面粗糙度和表面光泽度的要求。机械处理是一个渐进的加工过程，完成最终的磨光处理工序后即可达到去除表面的氧化层、确保工差尺寸、使元件表面具有高的光泽度的目的。通常，机械处理会在最终热处理之前进行，这是考虑到机械打磨态表面具有一层硬化层，从而其疲劳寿命要比氧化态表面低，机械处理后的最终热处理不但可以调节合金的机械和记忆性能，还可以消除机加工后的表面冷作硬化层，提高元件的疲劳寿命。

8.3　化学、电化学处理

8.3.1　化学处理

化学处理是应用金属腐蚀剂与金属反应来使元件表面达到所需要的状态。最常用的钛镍合金腐蚀剂是硝酸和氢氟酸的水溶液，通过调整各组分比例和酸洗温度来控制反应速度和合金表面质量。酸洗过程中必须注意的是要力争避免钛镍合金因吸氢而导致氢脆的发生，最有效的方法要尽量采用最短的酸洗时间。

8.3.2　电化学处理

采用电化学处理钛镍合金主要有两种方法：电化学抛光和电镀。

电化学抛光钛镍合金因其良好的耐蚀性能、优异的表面光洁度而越来越受到人们的关注，应用电化学抛光表面处理工艺最为广泛的例子就是医用介入支架及其它介入类产品，作为支架系列表面处理的最后一个步骤，电化学抛光可以使支架的表面非常光洁，轮廓光滑，无尖锐棱角，不存在污染物和杂质，而且提高了支架的疲劳寿命。但是与其它材料，比如不锈钢相比，钛镍合金的电化学抛光工艺要难得多，目前世界上还只有为数不多的几个单位掌握，而且都作为商业秘密严守。

电镀则几乎是和钛镍合金商业化同步发展的。要在钛镍合金表层得到满意的镀层必须满足两个条件：第一，鉴于钛镍合金基体常常受到8%或以上的应变，要求电镀层必须随之而同步产生应变，不得产生裂纹或与基体分离；第二，在不少电镀过程中有使氢进入基体的倾向，对于钛镍合金会导致氢脆，这个问题应该避免。因此钛镍合金的电镀必须产生附着力强的镀层，并且不会引起氢脆，目前也只为不多的公司掌握着该项技术。

至于其它的电化学方法，如电火花切割，也已应用于钛镍合金，在此不再赘述。

8.4　其他表面处理方法

近年来，由于表面分析技术和表面处理技术的不断发展，人们在表面处理方面的研究也取得了相应的进展，如利用喷丸处理、激光表面处理改变合金表面状态；利用溅射、离子注入等方法在记忆合金表面涂上碳化物、氮化物、金、钽、磷等薄膜层，以期提高材料的耐蚀性能、耐磨性能、生物相容性以及光学性能，满足日益发展的应用需求。为适应医学应用的需要，还可在合金表面接种细胞和涂覆药物涂层，如肝素、阿斯匹林等，以抑制血栓的形成，并起到一定的治疗作用。

9　选材与应用

9.1　常用记忆合金材料的特点

常用的形状记忆合金主要有钛镍基、铜基和铁基三种。

钛镍合金因其良好的形状记忆特性、超弹性、耐磨耐蚀性和高阻尼特性，在航空航天、机械电子、能源交通及日常生活等领域得到了广泛应用，尤其是其具有优良的生物相容性能使其成为目前惟一应用于医学的记忆合金，应用前景广阔。铜基和铁基记忆合金则具有加工制造简单、价格低廉的优势，在一些动作要求不很高的场合得到了广泛应用。其中Cu-Zn-Al合金已进入工业应用阶段，Cu-Al-Ni和Fe-Mn-Si合金已接近市场引入阶段。

铜基记忆合金具有良好的形状记忆效应和较低的价格，但存在马氏体稳定化、塑性差、易发生晶界破坏、疲劳寿命短等问题，究其原因，主要有三点：弹性各项异性因子过

大、晶粒尺寸过大及晶界处存在偏析等。为改善塑性，抑制晶界破坏，提高记忆性能和疲劳寿命，最主要的途径是细化晶粒。铜基合金的导电导热性好，特别适用于制作各种温控元件，尤其是各种热保护元件，如沐浴器防烫阀门、消防防火阀门、通信器材防短路装置等中的保护簧片。

铜基合金在200℃以上易扩散而发生分解，热稳定性与耐蚀性能均不及钛镍合金，能承受的温度也比钛镍合金低。铜基合金在低温区相变温度变化范围较宽，可利用范围较广，其相变滞后可小到5~8℃，比二元钛镍合金窄（后者一般为30℃，加入第三组元铜可减少滞后），适合作温控元件。在需要宽滞后的场合，铜基合金可采用铜铝锰系合金，而钛镍合金可加入铌元素。若对元件输出力要求较高，选用钛镍合金比铜基合金有利。当采用通电方式加热时，铜基合金焦耳热发生量少，不易控制，而钛镍合金较易实现通电控制动作。

铁基记忆合金中应用潜力较大的是Fe-Mn-Si基合金，这类合金伪弹性较差，双程记忆效应较小，很适合于管接头的制作，但由于该合金可回复应变小（2%~3%），并对残余应变较为敏感，对使用铁锰硅合金制作的管接头联接的安全性仍需进一步加以考察，需经过应力松弛试验和相变试验，并采取相应的安全措施。

在具体设计过程中，应综合考虑使用环境、动作温度、动作幅度、动作力度、动作次数、价格等各方面因素，优化设计，以便能更好地满足实际应用需求。

9.2 形状记忆合金元件设计方法

已得到实际应用的形状记忆合金元件种类繁多，主要是利用形状记忆合金的形状记忆效应和相变超弹性。

9.2.1 驱动元件

(1) 驱动元件设计原理

记忆合金驱动元件与普通双金属片和石蜡驱动元件的原理不同，是利用记忆合金的形状记忆效应来输出力和动作。记忆合金驱动元件多种多样，其中最常用的是记忆合金弹簧。

形状记忆效应使得记忆合金弹簧集温度传感与执行元件于一体。作为执行元件，记忆合金弹簧和普通弹簧功能相类似，但因为它的记忆特性和温度紧密相关，所以在性能特性上与普通弹簧有很大不同，主要表现在：①普通弹簧的负载与变位的关系，也就是应力-应变曲线呈线性关系，而形状记忆合金呈非线性关系；②普通弹簧的性能特性可以看作与温度无关，而形状记忆合金的性能特性与温度紧密相关；③普通弹簧在加载与卸载过程中的特性曲线是重合的，而形状记忆合金的特性曲线几乎都不重合，存在温度滞后或应变滞后的现象。

因此，记忆合金弹簧在应用设计中不能直接应用经典的虎克定律。记忆合金弹簧在应用中的形式理论上是可以任意选择的，但实际上和普通弹簧类似，主要有螺旋式拉（压）弹簧、扭簧、板簧、碟簧和丝簧等形式，螺旋拉伸或压缩弹簧因为可以实现较大的工作行程，在实际中运用最多。

记忆合金的特性主要包括回复力、位移、温度三个要素。从物理上讲三者的关系是

$$\tau = \tau(\gamma, T)$$

式中，τ为剪切应力；γ为剪切应变；T为温度。

由于问题的复杂性，该函数关系目前尚无定式，都必须根据实际测定的数据为依据。因此实际设计时需考虑三种基本状态：①等温状态和该状态下负荷与位移的关系；②等负荷状态和该状态下位移与温度的关系；③等位移状态和该状态下负荷与温度的关系。无论哪种状态，设计时都要用到求弹簧剪切应力τ、切应变γ、位移δ及刚度（弹簧系数）K的计算式。

① 剪切应力τ　设螺旋弹簧丝直径为d，弹簧中径为D，螺旋升角为α

当在轴线上作用力P时，则任意截面处的剪切力为P，扭矩为：

$$T = PD/2$$

剪切力引起的剪切应力为：$\tau' = 4P/\pi d^2$

扭矩引起的最大剪切应力为：$\tau'' = T/Z_P$

其中Z_P为簧丝的断面系数，$Z_P = \pi d^3/16$。

于是最大剪切应力为：

$$\tau = \tau' + \tau'' = 8PD\ (1 + d/2D)/\pi d^3$$

令$C = D/d$（C——弹簧指数），则

$$\tau = (8PC/\pi d^2)[1 + (0.5/C)]$$

若更精确地表示，则

$$\tau = (8PC/\pi d^2)k \text{ 或 } \tau = (8PD/\pi d^3)k \quad (14.6\text{-}1)$$

式中，k为弹簧的曲度系数：

$$k = C/(C-1) + 1/2C \text{（由 Wood 公式）} \quad (14.6\text{-}2)$$

② 位移δ　已知剪切应变$\gamma = \tau/G = 8PDk/\pi d^3 G$，那么长$ds$的弧段产生的扭曲角为$d\phi = (2\gamma/d)\ ds$。设弹簧圈数为$n$，则总长为$n\pi D$，产生的总扭曲角为：

$$\phi = \int_0^{n\pi D} \frac{2\gamma}{d} ds = \int_0^{n\pi D} \frac{16PD}{\pi d^4 D} ds = \frac{16PD^2 n}{Gd^4}$$

故位移为：
$$\delta = \frac{D}{2}\phi = \frac{8PD^3 n}{Gd^4} = \frac{8PC^3 n}{Gd} \quad (14.6\text{-}3)$$

③ 剪切应变γ

由δ与γ的关系$\delta = \dfrac{D}{2}\phi = \dfrac{n\pi D^2}{d}\gamma$得

$$\gamma = \frac{\delta d}{n\pi D^2} \quad (14.6\text{-}4)$$

④ 刚度K

$$K = \frac{P}{\delta} = \frac{Gd^4}{8nD^3} = \frac{Gd}{8C^3 n} \quad (14.6\text{-}5)$$

由式（14.6-5）知，当其他条件相同时，弹簧指数越小，弹簧刚度越大，即弹簧越硬。若C过小，会使弹簧绕制困难，并在弹簧内侧引起过大的应力。C过大，则弹簧易颤动。所以，弹簧指数C应在4~16之间，常用范围为$C = 5 \sim 8$。

当弹簧高低温负荷不同时，负荷和位移就不可任意选择，应满足下式：

$$P_H/\delta_H G_H = P_L/\delta_L G_L \quad (14.6\text{-}6)$$

因为γ正比于δ，有：

$$P_H/\gamma_H G_H = P_L/\gamma_L G_L \quad (14.6\text{-}7)$$

(2) 设计方法与示例分析

现以最常见的记忆合金螺旋弹簧为例，说明其设计方法。

记忆合金螺旋弹簧有两种设计方法：切弹性模量法和图解设计法。

1) 切弹性模量法　通常来讲，记忆合金的切弹性模量G随温度变化而变。但钛镍合金在低温和高温时G几乎为定值，下面结合示例说明切弹性模量法设计步骤。

例　试设计一钛镍合金螺旋弹簧。

该弹簧低温时伸长，高温下收缩，动作行程为1×10^{-2} m，且高温下：

$G_H = 25$ GPa，$P_H = 3.0$ N

低温下：$G_L = 7.5$ GPa，$P_L = 1.35$ N

解　① 确定高低温位移δ_H、δ_L　将P_H、δ_H、G_H、P_L、G_L及$\delta_L = \delta + \delta_H = 0.01 + \delta_H$代入式（14.6-6），解出

$\delta_H = 2 \times 10^{-2}$ m，$\delta_L = 3 \times 10^{-2}$ m

② 确定最大剪切应变γ_{max}　记忆合金的γ_{max}与设计寿命有关，γ_{max}值设计得越小，寿命越长。寿命为100万次时，

取 $\gamma_{max}=0.8\%$；寿命为几万次的中等程度时，取 $\gamma_{max}=1.5\%$。这里暂取 $\gamma_{max}=1.5\%$。设计时取低温切应变 $\gamma_L=\gamma_{max}=0.015$。

③ 从式（14.6-7）可得 $\gamma_H=1.0\%$。

④ $\tau_L=G_L\gamma_L=0.1125\ GPa$。

⑤ 设 $C=6$，则由式（14.6-2）得 $k=1.28$。

将 P_L、τ_L 代入式（14.6-1），解得簧丝直径 $d\approx0.5\times10^{-3}$ m。

⑥ 将 d、P_L、τ_L 代入式（14.6-1）得 $D\approx32\times10^{-3}$ m。

⑦ 高低温时的切应变差 $\Delta\gamma=\gamma_L-\gamma_H=0.5\%$。

⑧ 将 d、D、δ、γ 代入式（14.6-4），解得 $n=31$ 圈。

这样，螺旋弹簧的三个重要参数 d、D、n 就全部计算出来了。

2）图解设计法　CuZnAl 合金无论是在低温还是在高温 G 皆不是常数，故前述切弹性模量法不再适用。另外，当应变较大时，TiNi 弹簧的 $\tau-\gamma$ 不再是直线，前述方法亦不适用，此时要用图解设计法。

所谓图解设计法是指在测得的弹簧的 $\tau-\gamma$ 曲线上，用作图方法选择、确定高低温应力 τ_H、τ_L，应变 γ_H、γ_L 的方法。整个设计计算过程不使用弹性模量。

图解设计法亦适用于偏压式组合弹簧元件的设计。

9.2.2　联接及紧固元件

记忆合金联接及紧固元件的工作原理是：当记忆合金元件发生形状恢复时，利用被联接件或被紧固件对其进行位移限制，以致元件形状无法达到自由恢复时的尺寸，从而使得记忆合金元件对被联接件或被紧固件产生一定的联接或紧固力，达到联接或紧固的目的。

常用记忆合金联接及紧固件有管接头、紧固环、电器接插件及铆钉等。

管接头设计应考虑的技术指标有公差尺寸、工作压力、储存、运输温度、加载恢复温度、工作温度、记忆恢复率、气密性、耐液压性、破损试验、弯曲试验等。

管接头设计思想：根据管接头使用特点，结合被接管材料特性，准确计算管接头与被接管在连接前、后的配合间隙与过盈量，既保证在低温环境中温度与应力双重作用时管接头的力学性能和 M_s' 满足指标要求，又要保证在高温记忆恢复和工作状态下记忆恢复应力与被接管力学性能相匹配，最终实现可靠连接。

最初管接头采用的合金为 Ti-Ni-Fe 和 Ti-Ni 合金，相变滞后小，扩径后需保存在液氮中，工程应用极不方便。后来研制成功 TiNiNb 宽滞后记忆合金材料。利用这种宽滞后记忆合金制成的管接头、紧固件可在自然环境温度下储存、运输，工程应用非常方便，在工程应用方面具有广阔应用前景。

9.2.3　超弹性元件

实际超弹性元件设计时应考虑以下设计原则。

（1）宽的超弹性窗口宽度

所谓超弹性窗口宽度是指完全超弹性出现的温度区间。实际应用中，超弹性窗口的宽度希望越大越好，且应处在工作温度范围之间。增加超弹性窗口宽度可从如下四个方面着手：①增加母相强度；②降低应变速率；③降低相变温度滞后或增加相变速度；④消除或抑制 R 相变。

（2）大的弹性能储存量

弹性能是指应力应变曲线中卸载曲线与横坐标之间的面积，它与应变和形变温度有关。对于钛镍合金而言，当总应变量低于 6% 时，随总应变量的增加，加载应力和卸载平台高度不变，卸载曲线的长度变长，它与横坐标之间的面积也增加，即弹性能增加。但当总应变量超过 6% 后，随总应变量的增加，加载应力平台高度不变，卸载平台高度降低，应力滞后增加。虽然卸载曲线的长度变长，但它与横坐标之间的面积却降低，即弹性能储存量降低。

形变温度对弹性能也有着一定的影响。对经 40% 冷加工后在 375℃ 退火 30 min 的 Ti-50.8%Ni（摩尔分数）合金在不同变形温度下的应力平台的研究表明，当形变温度低于 0℃时，卸载平台应力基本不变，而当形变温度超过 0℃后，将随形变温度的升高而增加，由此影响了合金的弹性储存能。

（3）高的超弹性稳定性

若使所设计的记忆合金元件的超弹性行为稳定，在元件投入使用前要对其进行一定的应力循环训练。母相的临界滑移应力和弹性储存能随应力循环次数的增加而降低，弹性储存效率随应力循环次数的增加而升高。

为使合金元件具有优良的超弹性，在实际使用时，在选择了适当的合金成分后，还需采取恰当的超弹性处理工艺。

9.3　形状记忆合金的应用

自从形状记忆合金这一功能材料发现以来，经过几十年的发展，其应用领域涉及航空航天、机械、电子、能源、建筑、医疗以及日常生活用品等几乎产业界的所有领域。

9.3.1　航空航天

1）紧固件　记忆合金紧固件有管接头、记忆环、紧固铆钉等。形状记忆合金管接头的原理是：将形状记忆合金管接头的内径加工成比被连接管的外径小的尺寸。经过定型处理后，在比相变温度低的环境下，对管接头扩径使其内径大于被连管的外径，并将被连管从管接头两端插入，对管接头加热升温，经过马氏体逆相变，管接头向扩径前的尺寸回复，就把被连接管子紧紧卡住。据报道，形状记忆合金管接头在美国的 F-14 喷气式战斗机的油压管上使用了 30 多万个，没有出现过一例漏油事件，可靠性很高。此外，在核潜艇、150 mm 大口径海底输油管上也都得到应用。在需要拆卸维修的地方，使用具有双程形状记忆效应的合金，拆卸时，只需把管接头冷却到低温即可。记忆合金自适应紧固件还广泛应用于核工业、潜艇、通信等领域。

2）卫星折叠式展开天线。美国早在 1970 年即将钛镍合金制成抛物面宇宙飞船天线。

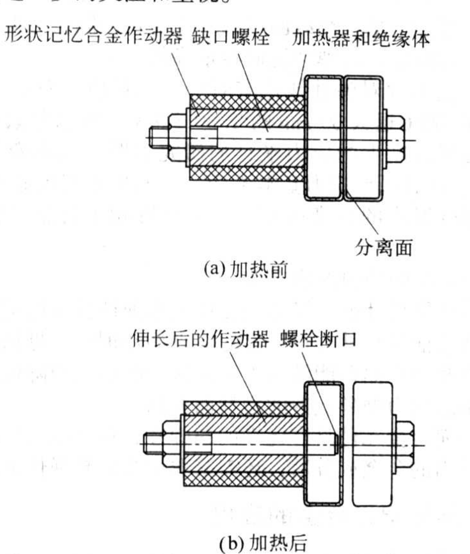
3）空间机敏结构，如记忆合金卫星用解锁机构和锁紧系统、易断缺口螺栓释放机构和驱动机构等记忆合金作动器，可替代传统的爆炸机构，具有操作安全、容易安装运输、成本低廉、可重复使用等优点。图 14.6-16 显示记忆合金作动器易断缺口螺栓释放机构工作原理图。

9.3.2　机械电子

1）机器人　形状记忆元件具有感温和驱动的双重功能，因此可以用形状记忆元件制作机器人、机械手，通过温度变化使其动作，日本已开发研制出有 13 个自由度和 17 个自由度的机械手。相关的应用有自动记录笔、微型机器人、热敏阀门、液氮泄漏探测器、温度自动调节器、火灾报警器、温度开关、空调用风向自动调节器等等。

2）微型驱动器　形状记忆合金是集传感器和驱动器为一体，做到了集成化、功能器件化，而这正代表了目前传感器技术发展的潮流。近年来，由于微电子机械系统的发展，对新型驱动器的要求日益迫切，加之溅射工艺技术的长足进步，形状记忆合金薄膜作为新型驱动材料已脱颖而出，受到了人们的广泛注意。形状记忆合金是通过热传导实现其形状记忆效应的。块状材料有响应性迟缓的缺点，但随着合金材料厚度的减薄，材料的表面积加大，增强了散热能力，从而提高了响应速度；同时因电阻率增大，提高了温度、应力检测的灵敏度，并且易于集成化制造。可以断言，随着智能材料与结构以及微电子机构系统的发展，形状记忆合金薄膜将

受到人们进一步的关注和重视。



(a) 加热前

(b) 加热后

图14.6-16　记忆合金作动器易断缺口螺栓释放机构工作原理

3）色调记忆元件　含12%～15%Al（质量分数）和1%～5%Ni（质量分数）的铜铝镍记忆合金可用于制作色调记忆元件。该合金不同的相具有不同的颜色，相变后合金的色调发生红色到金黄色的转换。通过调整合金中Al含量和外加载荷，其相变温度可在-200～400℃内任意调整，利用其色调记忆特性开发出温度指示器和在交变应力作用下的指示器。

9.3.3　能源

节约能源和防止环境污染是全球性重大课题。利用形状记忆合金的特性制作热驱动引擎，既可以利用工业废排温水、温泉、地热等低质能源，又毫无公害，具有诱人的应用前景。现已研制成功的有固体发动机、太阳能电池帆板、温室窗户自动调节弹簧、住宅暖房用温水送水管阀门等。演示用的记忆合金热机已在众多的科技馆示范运转。

9.3.4　建筑

1）SMA静态破碎器　使用爆破法进行混凝土、岩石等的破碎在一些情况下是不允许的，例如在建筑群中心处进行爆破，为此需要采用无爆破破碎法。油压式破碎机虽然破碎力大，但油泵与阀控装置及外围设备成本高，达到破碎力上限值的时间较长。SMA静态破碎器利用SMA在形变回复的同时伴随着很大的回复力进行破碎，所用时间短，装置简单，成本低，极具优势。

2）记忆合金复合智能材料　形状记忆合金与建筑材料组成的一种智能材料结构，该结构系统具有自检测、自诊断、自结论、自指令和自修复的智能特性。用安装在SMA端部的电阻测定仪或传感器来测定结构内部应力及温度变化。当出现异常时，系统将自动在SMA管道内通入温水或高温蒸汽，SMA的加热回复力将提高整个结构的强度，起到预防事故、提高结构寿命的作用。

9.3.5　医疗

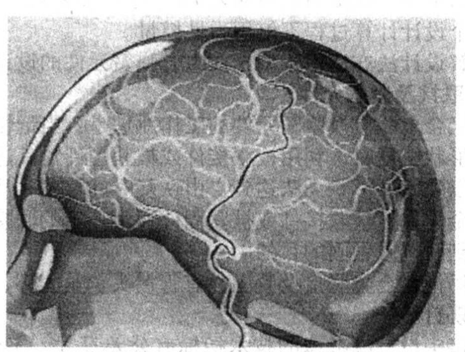
形状记忆合金要应用于生物体内，不仅要有力学性能上的可靠性，还必须有化学、生物学、生化学的可靠性。例如，形状记忆合金移植到生物体内，是否会造成生物体组织的恶化，是否有不利的元素被分解、溶出，是否会产生腐蚀，是否和生物体相容，是否有毒性，是否会引发癌症，有没有致血栓性和抗原性等。在现有的形状记忆合金材料中，考虑到生化学的稳定性，目前只有钛镍合金符合要求，可作为生物材料植入人体。记忆合金医学应用主要有以下几个层面。

1）和生物体组织不直接接触。如医疗器械的零部件，如医用内窥镜、脑动脉瘤手术用固定器等。

2）只和生物体表面接触，如牙齿矫形正畸丝等。

3）长时间与生物体组织接触的部件，如用以矫正变形骨骼用的脊柱矫形棒，骨科内固定器械，用以治疗管腔狭窄和恶性肿瘤的介入非血管和血管支架，用以治疗先天性心脏病的房室缺修补器等。

医用导丝（如图14.6-17所示）是形状记忆合金的超弹性成功应用的一个典型例子。导管通常是塑料做的标准件，可以通过向导管注射与周围相比较的液体介质来诊断循环系统是否异常，在心脏、大脑、肺中的导管必须要有一根引导丝。以前通常使用不锈钢丝，由于Ti-Ni丝具有超弹性，动作灵活并且不容易永久变形，现在被Ti-Ni记忆合金丝所代替。


(a) 钛镍导丝在大脑中的贯穿途径

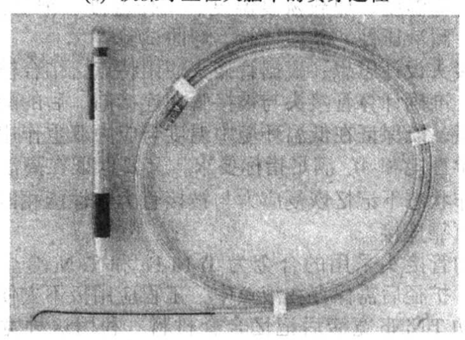

(b) 导丝及导管

图14.6-17　钛镍超弹丝的医学应用：医用导丝

9.3.6　日常生活

随着应用研究的深入，记忆合金现已越来越贴近人们的日常生活，如手机天线、咖啡壶、淋浴器调温阀门、胸罩、玩具、眼镜框架、自动开闭百页窗等。用超弹性钛镍合金丝做眼镜框架，即使镜片因环境温度变化而热胀冷缩或长期使用而松动，该形状记忆合金丝也能靠超弹性的恒应力夹牢镜片，而且记忆合金眼镜框架的变形能力很大，是普通的眼镜框所无法比拟的。记忆合金的优异性能正吸引人们不断地开展新的探索，必将得到越来越广泛的应用。

编写：朱　明（北京有色金属研究总院）
缪卫生（北京有色金属研究总院）
米绪军（北京有色金属研究总院）

第7章　生态环境材料

除了原始陶器之外，金属冶金是人类材料利用史20个最古老的工艺技术领域，它出现于世界文明的早期阶段，所以从20世纪早期就有人预言，冶金将退出历史舞台，特别是钢铁材料将让位于其它材料，也就认为金属冶金的知识及其制造技术将成为历史，其前景也很暗淡。然而，这种看法是极其错误的。

非铁金属的冶炼产品总的产量都呈增加趋势，非铁金属中镍、铝、镁和钛的产量增长率最高，其中镍的需求增长有赖于高合金钢和超合金的研究及生产开发，而轻金属（铝、镁、钛）的日益增长主要是基于它们的特性，近40年来，铝成为最重要的非铁金属，世界主要生产国的总产量2001年已超过2 700万吨，其次分别是铜、锌和铅。

金属材料大量应用的原因很简单，材料的应用必须以低的价格、多种用途为目的，世界上大量储存的金属矿石比较容易被还原成金属，尤其是金属材料还有循环再利用性，在高度工业化的国家内，生产更多二次材料的倾向会继续下去，这些国家是这种材料的主要产出国，其拥有的原材料资源正在减少或已枯竭，废料成了生产的重要来源，如美国2001年就关闭了200万吨的原铝生产厂，而其再生铝产量达到了近300万吨。

金属材料在其发展中所依据的冶金原理、制造工艺、强化理论、性能表征、应用领域、废金属的回收、分离和分类等方法已形成了较完备的理论体系。随着近十年来环境材料概念的提出，从生态环境材料观点出发，将环境协调性意识引入材料科学，针对金属材料特性也正在逐步形成一些新的理论和技术体系，将丰富和完善金属材料的发展。

1　材料产业的可持续发展与生态环境材料

材料作为社会经济发展的物质基础，推动着人类文明的进步，同时材料产业又是资源、能源消耗和污染排放大户，严重威胁着人类生存的自然环境，材料与环境如何协调发展的问题日益受到人们的重视，20世纪90年代初出现了“生态环境材料”（ecomaterials）的概念，要求材料在满足使用性能要求的同时还具有良好的全寿命过程的环境协调性，赋予材料及材料产业以环境协调功能。从改善环境的角度出发，具有环境改善功能的材料、高效率利用和低耗能材料、全寿命环境协调材料、零排放的制备技术等生态环境材料与技术是材料科学与技术对全球环境的重要贡献。

从材料本身性质来看，生态环境材料的主要特征应该是：

1）无毒无害、减少污染，包括避免温室效应和臭氧层破坏等；

2）全寿命过程对资源和能源消耗小；

3）可再生循环利用，容易回收；

4）材料的高使用效率等。

这类材料对资源和能源消耗少、对生态和环境污染小、再生利用率高或可降解化和可循环利用，而且要求从材料制造、使用、废弃直到再生利用的整个寿命周期中，都必须具有与环境的协调共存性。因此，所谓生态环境材料，实质上是赋予传统结构材料、功能材料以特别优异的环境协调性的材料，它是由材料工作者在环境意识指导下，或开发新型材料，或改进、改造传统材料所获得的。按照有关的研究报道和生态环境材料的要求，可将有关的材料特征分为十类。

1）节约能源　材料能降低某一系统的能量消耗。通过具有更优异的性能（如轻质、耐热、绝热性、探测功能、能量转换等）实现提高能量效率，即改善材料的性能可以降低能量消耗达到节能目的。

2）节约资源　材料能降低系统的资源消耗。通过更优异的性能（强度、耐磨损、耐热、绝热性、催化性等）可降低材料消耗，从而节省资源。如能提高资源利用率的材料（催化剂等）和可再生的材料也能节省资源。

3）可重复使用　材料的产品收集后，允许再次使用该产品的性质，仅需要净化过程如清洗、灭菌、磨光和表面处理等即可实现。

4）可循环再生　材料产品经过收集，重新处理后作为另一种新产品使用的性质。收集产品视为原材料。

5）结构可靠性　材料使用时具有不会发生任何断裂或意外的性质，是通过其可靠的力学性能（强度、延展性、刚度、硬度、蠕变等）实现的。

6）化学稳定性　材料在很长的使用时间内通过抑制其在使用环境中（暴风雨、化学、光、氧气、水、土壤、温度、细菌等）的化学降解实现的稳定性。

7）生物安全性　材料在使用环境中不会对动物、植物和生态系统造成危害的性质。不含有毒、有害、导致过敏和发炎、致癌和环境激素的元素和物质的材料，具有很高的生物学安全性。

8）有毒、有害替代　可以用来替代已经在环境中传播并引起环境污染的材料。因为已经扩散的材料是不可收回的，使用具有可置换性的材料是为了防止进一步的污染。如氯氟甲烷的替代材料、生物降解塑料等都有很高的可置换性。

9）舒适性　材料在使用时能给人提供舒适感的性质。包括抗振性、吸收性、抗菌性、湿度控制、除臭性等。

10）环境清洁、治理功能　材料具有的对污染物分离、固定、移动和解毒以便净化废气、废水和粉尘等的性质。也包括探测污染物的功能。

对于生态环境材料的合成与加工工艺（也称作绿色工艺），根据其特征，可分为四类。

1）能源节约工艺　能够通过提高能源效率或降低能量消耗但又不损害生产率来节省能量的加工方法。也包括热能循环。

2）资源节约工艺　能够通过提高材料的效率或降低材料的消耗但不损害生产率来节省资源的加工方法。

3）降低污染的加工技术　能够降低污染物（如废气、废液、有毒副产品和废渣等）排放但又不损害生产率的加工技术。

4）净化环境的加工技术　能够净化有害物质（如废气、废液和有毒副产品），净化已经污染的空气、河流、湖泊和土壤等的加工技术。

生态环境材料的研究进展，将有助于解决资源短缺、环境恶化等一系列问题，促进社会经济的可持续发展。另外，生态环境材料的研究还与政治、经济、贸易等领域的国际竞争相联系，如许多发达国家已将环境保护列人贸易往来的条件，环境问题已直接关系到我国履行国际公约的责任和义务。

2　有色金属元素的环境特征

2.1　有色金属元素的环境迁移

1）铅　在地壳中，铅是重金属中含量最多的元素，在

自然界中分布甚广。铅在自然界中多数以硫化物和氧化物的形式存在，仅少数为金属状态，并常与锌、铜等元素共存。硫化物主要为方铅矿（PbS）分布最广，全球所用的铅大部分都是由硫化铅冶炼而成的。铅矿物多数与其它金属矿物组成多金属矿床。

铅的天然迁移量为每年岩石风化5.6万吨，由河流输往海洋为11万吨，人工开采量为400万吨，其人工开采量远大于天然循环量。

2）铜 在自然界中，铜主要以硫化矿物和氧化矿物形式存在，分布很广。常见的铜矿有辉铜矿［Cu_2S］、黄铜矿［$CuFeS_2$］、赤铜矿［Cu_2O］、黑铜矿［CuO］、蓝铜矿［$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$］等。铜还与许多其它重金属元素的硫化矿物共生。

在自然状态下，铜的天然循环特征为每年岩石风化20万吨，河流向海洋迁移31万吨。而铜的人工开采量每年平均为619万吨。

3）钴 在自然状态下，钴是一种分布较稀少的金属，存在于地壳所有类型的岩石之中。在自然界中含钴的矿物达30余种，其钴的品位在0.1%～9%之间。钴的矿物有硫化物、砷化物、硫砷化物、氧化物、砷酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硒酸盐、硅酸盐等形式。

环境中的钴都来源于岩石之中。钴的天然循环量为每年岩石风化80 000 t，从河流向海洋输送7 400 t。每年钴的人工开采量平均为22 700 t，其人工开采量小于天然循环量。

4）镍 地壳中镍的平均含量80×10^{-6}，比锌、锡、钴和铅多，与含铜量相近，是一种含量比较丰富的微量元素。镍在地壳中分布分散，因此世界上镍矿床很少。镍主要以硫化镍矿和氧化镍矿的形式存在，也在砷古巴盐和硅酸盐中存在。镍是生产合金钢和不锈钢的主要元素之一。

在自然环境中，镍的天然循环量为每年岩石风化32 000 t，从河流向海洋传输19 000 t。而平均每年人工开采的镍量为56 000 t，镍的人工开采量大于其天然循环总量。

5）锰 地壳中锰含量比较丰富，平均含量为950×10^{-6}。在重金属中，锰的含量仅次于铁。锰在自然界中均以化合物形式存在，由于Mn、Fe是同族元素，通常共生在一起形成矿物。常见的锰矿有氧化矿物、碳酸盐、硫化物矿、硅酸盐矿及硼酸盐矿。此外，在海洋底部，存在大量的锰结核。在世界各大洋中，锰结核的储量是相当可观的，据估计其储量为4 000亿吨。锰结核是一种富含多种金属的结核体，尤以锰的含量最高，所以称它为锰结核。锰结核中，锰的平均含量为25%～35%。现在，锰结核的开发和利用正在研究之中。锰在材料工业中主要用来制造锰铁和锰合金。

在锰元素的天然循环中，平均每年岩石风化400万吨，从河流到海洋40吨。而平均每年人工开采的锰量达到了2 800万吨。锰的天然循环总量远大于人工开采量。

6）铝 铝在自然界中分布极广，地壳中铝的含量为8.13%，仅次于氧和硅，居于第三位。铝在矿物中主要以氧化物的形式存在，其矿物约有250多种，但最重要的仅有铝土矿（$Al_2O_3 \cdot nH_2O$）和冰晶石（Na_3AlF_6）。铝是人类文明社会存在的最基本的材料之一。

铝的天然循环量为每年岩石风化5.6亿吨，从河流到海洋输送11万吨。而每年人工开采的铝量平均为400万吨，其人工开采量远大于天然循环量。

7）铬 铬是广泛存在于环境中的金属元素。地壳中所有岩石都含有铬。在自然界中，铬与铁共生为化合物，现已发现铬矿近30种，主要以三价铬的形式存在于$FeO \cdot Cr_2O_3$。铬是生产合金和不锈钢的重要元素之一。

在自然条件下，铬的天然循环量为每年岩石风化54 000吨，从河流向海洋迁移34 000吨。而每年人工开采的铬量达到98 000 t，其天然循环量小于人工开采量。

8）铍 铍在地壳中含量为2.8×10^{-6}，大部分以分散状态存在。铍虽然属于亲石元素，由于其含量太低，在一般的岩石中不能形成铍的单独矿物，只能与其他矿物共生。现已发现的Be矿床有数十种，其中主要有绿柱石，还有磷酸钠铍矿、硅酸铍矿、全绿宝石、蓝柱石及磷铍钙石等。

在自然环境中，铍元素的天然循环量每年岩石风化1 100 t，天然循环总量为10 000 t，而矿物燃料带进环境中的铍为23 000 t。可见，铍的矿物燃料释放量大于天然循环量。

9）镉 镉以微量的形式广泛分布于环境之中。浓度超过百万分之一的镉只发生于富矿层或因人类活动污染的地区。镉是一种稀有的分散元素，在地壳中的平均含量为0.2×10^{-6}。由于镉与锌的化学性质非常相似，所以镉的矿物与锌矿和多金属矿共生，以硫化镉、碳酸镉和氧化镉形式存在。其主要矿物有锌矿、方镉矿、块硫锑矿，其品位多在0.1%～0.5%之间。

镉的天然循环量和开采量未见报道。

上面介绍了各种金属元素的特征及其在环境中的宏观迁移。表14.7-1列出了各种金属元素在环境中的不同载体中的平均含量，其反映了各种金属元素在不同载体中的微观迁移过程及其特征。这种微观迁移同样要求平衡性。

表14.7-1 金属元素在不同自然载体中的平均含量

载体类型	大气/$\mu g \cdot m^{-3}$	天然水/10^{-9}	海水/10^{-9}	陆生植物/10^{-6}
铁	0.13～14	10～1 400	2	2～1 300
钼	0.2～10	1.5	10	0.1～3.0
镉	(1～50) $\times 10^{-3}$	0.01～9.40	0.01～3	<1
铅	(0.01～0.52) $\times 10^3$	0.06～120	0.03～13	0.2～3.0
铬	0.04	10	1	0.50
铜	(140～340) $\times 10^{-3}$	3	0.99	0.41～11.0
锌	0.06	2～330	3～10	1～160
钴	0.2～56	0.2	0.02	0.1～10
镍	0.01～0.06	10.0	0.6	0.1～6.8
钒	0.001～2	0.01～20	0.9～2.5	1.0
锰	0.001～6.7	0.02～130	0.3～21	15～150
铝	0.16～20	300	2	20～32 100

2.2 有色金属资源的储量及其寿命

2.2.1 储量及寿命

人类社会所需要的各种金属元素均以矿产的形式存在于地壳之中。这种金属矿产资源称之为一次资源。源于金属资源的金属材料是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。但随着人类社会的发展和科学技术的进步，金属材料的大量生产和消费又导致了地球上有限的一次金属资源量锐减。因此，人们已越来越关注金属一次资源在地球上的储量及其能维持开采的年限。

所谓金属储量是指由于地质作用的结果，在地壳中某些地段内，形成金属矿物的富集，其质和量能够满足工业要求，并在当前经济技术条件下能够开采的自然堆积体的总量。表14.7-2列出了不同年代的各种金属资源的储量与其可开采年限的统计数据。不同年代意味着经济技术的发展和科学的进步。分析表14.7-2可知，尽管不同年代的金属资

源储量和可开采年限是波动的，甚至有时波动较大，但总的趋势是可开采年限越来越短了。

表 14.7-2 各种金属资源的储量和可开采年限

元素	1976年		1984年		1988年		1990年		1994年	
	储量/t	可开采年限/年	储量/t	可开采年限/年	储量/t	可开采年限/年	储量/t	可开采年限/年	储量/t	可开采年限/年
Al	1.2×10^9	350	2.0×10^{11}	250	2.18×10^{11}	224	2.18×10^{10}	200	2.3×10^{10}	216
Mn			1×10^9	125					8×10^8	40
Ti	1.47×10^8	51	1.7×10^8	60			1.7×10^8		2×10^8	56
Cr	7.75×10^8	112	1.1×10^9	100			4.19×10^8		1.4×10^9	128
Ni			5.2×10^7	70	5.4×10^7	65	4.9×10^7	52	4.7×10^7	55
Mo	5.4×10^6	36	5.4×10^6	50					5.5×10^6	57
Co			2.7×10^6	80			3.3×10^6		4×10^6	88
W			2.8×10^6	62			2.35×10^6		2.3×10^6	73
Cu	3.08×10^8	24	5.0×10^8	71	3.5×10^8	41	3.2×10^8	36	3.1×10^8	33
Pb			1.46×10^{10}	50	7.5×10^7	22	7.0×10^7	21	6.3×10^7	21
Zn	1.23×10^8	18	2.43×10^8	40	1.47×10^8	21	1.44×10^8	20	1.4×10^8	19
Ag	2×10^5	14	2.6×10^5	20					2.8×10^5	20

金属资源的可开采年限又称为金属资源的静态寿命，即某金属资源的当年总储量与其当年总产量之比。在金属资源的形成过程中，分散的金属元素在地质条件作用下富集成矿。人类在使用金属资源的过程中，情况往往正好相反，即金属由富集状态变成分散状态。根据物质不灭原理，在自然环境中这些金属元素资源的总量是不会变化的，在理论上能够重新加以开发和利用。这就是二次金属资源的再循环利用。

2.2.2 影响寿命的因素

影响金属寿命的因素是多方面的，主要包括三个因素，即某一金属元素在地球上的总储藏量、金属资源的消耗量或生产量以及该元素物质的再生量。前两个因素构成了某一金属资源的静态寿命，它取决于当年的科学技术发展水平及其已探明的储藏总量。而金属资源的再生程度同样会对其寿命产生极大的影响。为了清楚地说明二者的关系，可以引入动态寿命或循环寿命的概念，即某一资源的当年储藏总量与其当年总产量和再生总量之差的比。某一物质的再生总量越大，其资源的循环寿命或可供开采的年限越长，因此，引用循环寿命的概念来描述金属矿产的实际可开采年限更为合理。由于物质高的循环再生率是延长金属资源寿命的有效手段之一，因此在讨论金属资源的寿命时，应该树立开源节流的观点。开源就是开发新的可代替的资源，节流即指资源的循环再生。前者是环境材料学的研究重点之一。

从长远的观点看，随着生产的发展和科技的进步，若想实现社会的可持续发展，人类对一次金属资源开采需求的增长将逐步减慢并有所下降，而对再生资源（二次资源）的开发和利用将逐步强化。可以预测，金属的二次资源将在材料行业发挥与一次资源同等重要的作用。但并不是所有的金属都能够被完全循环再生。有的金属元素如 Fe、Ni 等在返回冶炼时，其回收率可达 95%以上；有的元素如 Ti、V、Al、Si 等在液态下易挥发，其回收率小于 90%，有时甚至只能达到 60%～70%；有的元素如 Zn、Cd、Pb 等熔点低，在液态下易挥发，其返回冶炼的回收率一般都很低；而 W、Mo 等金属制品只能采用粉末冶金法制得，目前还无法回收利用。

3 有色金属材料的生态设计

从环境材料的基本观念出发，材料本身无毒无害、全寿命过程资源和能源消耗少、可再生循环、高效率使用等要求对金属材料的冶金、制备工艺和合金化等提出了不同于传统金属材料合金设计、加工制备等方面的要求，不仅要发展材料的使用性能，而且要充分考虑材料对环境的影响。金属材料由于广泛以合金的形式使用，往往在一种金属材料中存在多种元素，这使金属再生循环变得困难。在金属材料的废屑或废料重熔冶炼过程中，一般而言，除去合金元素和杂质是相当困难的。因此，对于金属材料而言，从易于循环再生的观点看，要求建立3个基本概念：①减少合金元素而保持高性能；②以调整显微组织作为加入合金元素的替代方法来获得所需性能；③再生过程中易于分离和无二次污染。

3.1 通用合金

以往针对不同的用途开发不同的材料，使材料的种类一直在增加。再生循环过程中种类繁多的材料混杂在一起，就使废料的再生循环利用变得非常困难。因此从提高金属材料的再生循环性能出发，金属制品的全部零部件由单一合金系来制造最为理想。而且合金系中组元越少，合金的再生循环性能越好。因此出现了超级通用合金和简单合金的概念。所谓超级通用合金就是使用合金元素种类最少，且能满足各种用途要求的标准合金系。这种合金系能够满足对材料要求的通用特性，如耐热性、耐腐蚀性和高强度等。合金在具体用途中的性能要求则可以通过调整合金成分配比来达到。同时，在再生循环过程中，希望材料的成分变化（如混入杂质）对材料性能的影响小。即合金具有良好的成分变化兼容性。超级通用合金一般希望是固溶体合金，因为固溶强化与合金组元浓度间的变化关系平缓而连续，因此在再生循环过程中，混入杂质和成分变动等因素对合金性能的影响较小，而相变强化的合金则受化学成分变化的影响大，再生循环后较难以保证材料性能的稳定性。由有限数量的组元构成，且可通过改变成分配比在大范围内改变性能的合金系，如 Ti 合金，可改变 Ti、Al 和 V 的相对含量，使合金的组织与性

能发生很大的变化。钛合金依合金元素的种类和加入量不同，可以分别获得α钛合金、α+β钛合金和β钛合金。其中α钛合金具有良好的耐热性和焊接性能，α+β钛合金具有良好的综合力学性能和塑性加工性能，β钛合金则具有高强度和优良的冷成形性能。此外在Ti-Al系中出现的Ti_3Al、TiAl、Al_3Ti则在近年来成为高温合金的研究热点。由此可知，钛合金的性能随成分不同可在很大范围内变化，且可通过合金成分来预测合金的组织与性能。通过建立这样一种设计体系，不仅可以保证再生材料的性能，而且通过调整成分配比有可能开发出性能更优异、附加值又更高的再生材料。

3.2 简单合金

所谓简单合金就是组元组成简单的合金系。简单合金在成分设计上应有以下特点：①合金组元、规格简单，再生循环过程中易于分选；②原则上不添加现在尚不能精炼脱除的元素；③尽量不使用环境协调性不好的合金元素。

从这种设计思想出发，研制简单合金时应遵循以下两原则：①在维持合金高性能的前提下，尽量减少合金组元数；②获取合金高性能时，以控制显微组织作为加入合金元素的替代方法。这种设计合金的思路叫做省合金化设计或最小合金化法。

与超级通用合金的用途不同，简单合金的主要用途是代替大量消费的金属结构材料。不含对人体及生态环境有害的元素、不含枯竭性元素的低合金钢就是这样一种简单合金。通过选择适当的化学成分和热加工工艺，低合金钢可以获得大范围变化的显微组织和力学性能。而其简单的组元和类似的化学成分又能够保证在再生循环过程中回收的废钢具有大致相同的成分，因而易于再生循环利用。

但是，只赋予材料以再生循环性，还不足以生产出支撑现代发达技术的材料，还必须要充分满足高强度、高可靠性、舒适性等方面的要求。

因此，对现代材料进行环境协调性设计项目，需要进行多方面的考虑，一般包括：

① 强度（也包括疲劳强度等），韧性，高比强度（先进性）；

② 简单组成，易解体结构（环境协调性）；

③ 功能兼容，多功能性（舒适性）。

要想在同一材料上使难以兼容的性能共存，只有采用“复合化”设计才能实现。但是，传统的复合材料通过将不同的材料组合起来，利用组合材料各自所具有的性能，这又违背了简单组成和易解体结构的要求。所以，环境材料学提出了“可再生循环复合”这一概念，即合金是简单组元的情况下也有可能通过工艺控制来自由地制造它的组织和结构。

3.3 金属材料的再生循环设计

材料可循环再生设计是在设计阶段就充分考虑材料的循环再生性，不仅比后期处理难度小，而且效益高。金属材料可循环再生设计是通过加入最少的元素、循环容许的元素，或通过固溶强化、微细化强化、加工强化、相变组织强化等保障材料性能，使材料可以循环再生。

在合金学中，通过添加合金元素的配比、晶粒度等微观组织的控制等，以谋求合金的高性能。然而，在再生循环时，组成一旦复杂，则分选与分离就困难了。此外，当存在不能分离再生的合金元素时，就有可能使原来各合金元素的功能不能充分发挥出来。在这种情况下，欲利用合金元素的作用实现组织结构的控制，也是一个难题。这就是说，由于再生过程中混入的杂质使正确的控制难于进行。

因此，以城镇废金属作原料的金属再生循环，实际上仍是以“逐次降级使用”为主，即像“瀑布逐渐下降水位”那样一级一级地向低级别产品再生的过程。反之，要恢复为原来的高品位产品，就需要耗费更多的能量，但这与“再生必须节能、减少二氧化碳”的宗旨相违背。

也有一种意见认为，能够无限地逐次降级使用就行。这是应该认真研究的，然而，这显然是有一定限度的。再生价值要尽量地高，有可能的话100%地复原到原来的状态是再生循环本来的宗旨和目标。

在金属材料的再生循环过程中，去除合金元素和杂质是相当困难的，同时这方面技术又是非常重要的，应大力发展材料再生循环过程中的杂质分离技术和杂质无害化技术。

3.4 合金元素的生态设计

环境协调性金属合金材料的成分设计原则之一是尽量不使用环境协调性不好的合金化元素。这里环境协调性不好有双重含义：一是指地壳中蕴藏量不大的枯竭性元素；二是指对生态环境特别是对人体有较大毒害作用的元素。合金元素中对人体毒害作用最大的是Cr（以Cr^{+6}离子状态存在时），其次是As、Pb、Ni、Hg等，见表14.7-3。

表14.7-3 某些金属元素对人体的毒害作用系数

金属	空气中	水中	土壤中
As	4 700	1.4	0.043
Cd	580	2.9	7.0
Cr^{+6}	47 000	4 100	130
Co	24	2.0	0.065
Cu	0.24	0.020	0.005 2
Fe	0.042	0.003 6	
Pb	160	0.79	0.025
Mn	120		
Zn	0.033	0.002 9	0.007 0
Hg	120	4.7	0.015
Mo	3.3	0.29	0.70
Ni	470	0.057	0.014

含有这些合金元素的材料废弃后，会造成空气、水域和土壤的污染，直接危害人体或者通过生物链对人体造成毒害。因此，在材料设计过程中就要考虑到废弃材料的最终处理对生态环境的影响。其中无铅钎焊合金的研制就是这样一种考虑的结果。

从以上设计原则和实例看出，材料生态设计并非完全脱离了原来的材料设计技术，而是在原有材料设计技术中引入可持续发展概念，更多地考虑生态环境的保护和资源的循环再生利用。因此，生态设计是一种相对概念，这与生态环境材料概念的相对性完全一致。

4 有色金属类生态环境材料与技术

4.1 合金元素无害化、资源丰富和易于再生循环

（1）添加元素无毒无害化

从环境材料观点出发，金属材料合金化添加元素的选择首先要保证添加元素的无毒无害，“无毒害物质”是环境材料在废弃阶段和日常生活大量消耗类材料的关键词。国际环境保护机构已列出17种对人体和环境有毒害的元素，包括铅、汞、镉、铬等。目前无铅焊料、无铅机械加工合金、无铬表面处理钢等是该类研究的典型示例。

迄今为止，世界每年约5万吨铅通过电子废弃物进入人

类生活环境，赋存于废弃产品中的铅通过雨水，尤其是酸雨形成可溶性铅化合物而进入地下水中，导致水源污染，逐步破坏生态平衡、威胁人类安全。铅及其化合物被人体器官摄取后，将危害人体中枢神经，特别是直接损害儿童的脑中枢神经和正常发育。含铅产品废弃物对人类自身和生态环境构成的威胁已受到国际社会高度重视，铅及其化合物已被国际环境保护机构列入前17种对人体和环境有毒害元素之首。许多国家已通过法律或行业自律逐渐禁止使用含铅材料。

1）无铅焊料　Sn-Pb是用量最大的钎料，仅Sn-Pb共晶焊料，2000年全世界的产量已达5万吨，作为焊料涉及的应用面广泛，主要用于电子、汽车、航空、灯具等行业。含Pb37%的Sn-Pb合金是传统的钎焊合金，具有良好的金属湿润性、低熔点和可靠的焊接质量，广泛地用于电子集成电路、印刷电路板装配元件的技术上，特别是高密度的表面装配技术。在焊料制备过程、焊接工艺过程、产品使用过程和废弃之后均产生铅渣、铅蒸气而污染环境。印刷电路板废弃后，由于板上的金属材料量很小及种类繁多而难以回收，一般采取填埋的办法予以处理。其中铅元素可溶于水并通过生物链进入人体。从环境保护的角度出发，希望能取代Sn-Pb钎焊合金。

无铅焊料主要指适用于各类产品连接的无铅焊料和与之相匹配的焊剂。研究可分为合金成分设计、焊接工艺、焊接辅料三个部分。其中之一为合金设计，已有的研究已经找到了基本的成分，目前研究主要放在辅助元素对合金的改善上。为寻找最好的处理条件和证明其可靠性如蠕变所做的微观结构和性能的研究目前非常地热门。焊接点的强度是焊料的非常重要的特征。对焊料的动力损坏机理和静态界面现象的研究也是一个热点问题。

寻找能够替代传统的Sn-Pb共晶合金的新型无铅钎焊合金就成为环境协调性合金设计的课题之一。对环境协调性钎焊合金的具体设计要求见图14.7-1。其中最关键的要求是良好的湿润性和合适的熔化温度。根据以上原则，目前已取得的进展大多以Sn-Ag系合金和Sn-Zn系合金作为研究对象，为了调整合金的熔化温度，加入少量的Bi或In。

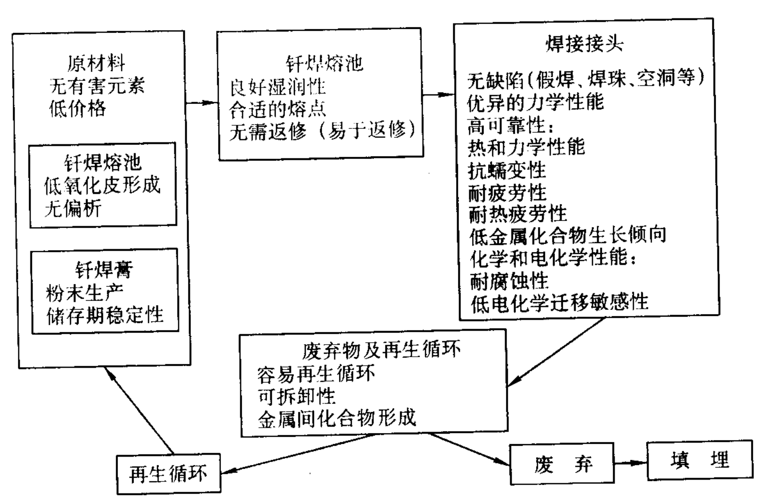


图14.7-1　环境协调性无铅钎焊合金

从价格因素来考虑，没有一种替代合金的成本会低于Sn-Pb共晶合金。这是因为铅的价格低于钎焊合金中任何替代元素。单纯从价格因素来考虑，Sn-Zn合金则是Sn-Pb合金以外最低的。

从合适的熔化温度范围来考虑，Sn-Pb共晶合金的熔点为183℃，Sn-3.5Ag合金的熔点为221℃，Sn-9Zn合金的熔点为199℃。加入少量Bi或In形成三元共晶合金时，Sn-3.5Ag-5Bi、Sn-3Ag-5In、Sn-8Zn-5In、Sn-8Zn-5In合金都可以满足熔化温度范围的要求。从价格因素考虑，第三组元选用Bi时成本较低。

但从湿润性的角度考虑，Sn-Ag系合金对导体金属的接触角小，接近Sn-Pb系合金，因而具有可以与Sn-Pb系钎焊合金竞争的湿润性。而Sn-Zn系合金对导体金属的接触角大，反映出较差的湿润性。

湿润性差可以引起许多钎焊缺陷，其中最重要的缺陷是虚焊（未焊透或假焊）。有研究采用梳状试样测试了各种钎焊合金的虚焊率（未焊透长度占焊接长度的百分率），发现Sn-Zn合金的虚焊率很高，如表14.7-4，实际上难以作为电子封装钎焊合金来使用。因此Sn-Ag系合金可以成为环境协调性钎焊合金的最有力的竞争者。

2）其他的无铅材料　Pb-Sn合金电镀钢已经用于汽车的燃料箱上。Pb-Sn电镀有许多性能优点，比如耐石油腐蚀、可成形性和可焊接性。现在已经开发了淬火电镀铝来作为其替代技术并保持了以上的优点。为了改善焊接特性，电力器件的许多部位应用了Sn-Pb合金电镀。为了用无铅合金焊料替代这些电镀合金，正对黏附特性和须晶生长的防止措施进行研究。

表14.7-4　各种钎焊合金的虚焊率

钎焊合金成分	虚焊率/%
Sn-37Pb	1.6
Sn-3.5Ag-5Bi	3.8
Sn-3.5Ag-5In	12
Sn-8.2Zn-5Bi	40
Sn-7.9Zn-5In	44

（2）合金元素的选择

合金元素的选择应充分考虑到金属材料在再生循环时残留元素的控制。由于金属材料相对来说较容易循环，所以该类材料的再生循环效率是很明显的，“可循环的”是合金元素选择要考虑的关键之一。

绝大多数传统合金为改善其性能都含有一些辅助元素，这些辅助元素通常会妨碍合金的再生性。传统的材料技术主要是针对用自然资源生产合金而设计的，因此不能很好地处理合金中的人为杂质。这一缺点是再生材料有较低的成本竞争力的最大原因。改善再生性的新方法是不用辅助元素来控制合金的性能，而是通过改善材料的组织结构来控制。热加

工控制微观结构对生产铝合金也是很有效的。热变形处理的Al-Si合金也具有双球面的结构，这种结构使得再生的Al-Si合金很容易成形。这种工艺已经被进一步研究成RTMT（repeated thermo-mechanical treatment）加工技术。

金属铝中Fe、Si、Cu等元素残留是影响再生铝的一个重要问题。所以从材料再生循环的角度出发，选择添加的金属元素是金属类环境材料必须认真研究的课题。

废弃金属材料在再生过程中，由于某些合金元素的化学特性，会受到金属冶炼和提纯工艺的限制很难去除。一般来讲，在金属精炼过程中，杂质金属是靠氧化物的形成去除，由于各种元素形成氧化物的能力受热力学和动力学条件限制，其被去除的难易程度差别比较大，这主要取决于杂质元素与氧的亲和力强弱即氧化势大小，如果杂质元素氧化势大于基体金属，更易形成氧化物，则容易被去除，若杂质元素与氧的亲和力弱于基体金属，更难于氧化，则难以被去除。

（3）采用资源丰富、廉价易得的元素代替昂贵稀缺的合金元素，研究开发具有高性能、低环境负荷的新钢种

由金属的资源量调查表明，地球上多数稀有金属可采掘年数只有几十年，金属元素矿石是以氧化物、碳化物等化合物形式存在，矿石中金属元素含量各不同，从经济和技术高度考虑，一般以采掘和提取比较容易的高品质矿石来保障资源供给，在高品质矿藏枯竭后，即使提取技术进步，也难以避免生产效率低下，尾矿增多、开采量过大等一系列问题。采取提高碳含量（比平均碳约高0.1%）来产生二次硬化效应可降低高速钢合金含量（1%），节约W和Mo资源，同时还减少了环境污染，因为冶炼过程中含碳量高可减少CO_2的排放量。

Si是地球上含量最丰富的元素之一，常以氧化物的形式存在，其制取方便。以往在钢中Si属受限制使用的元素，近来的研究表明：钢中加入Si后（1.0%～2.0%），可提高钢的二次硬化效应，并使二次硬化的峰值浓度向低浓度方向移动，抗氧强度提高，还降低对材料的韧－脆转变温度，可代替部分贵重金属W和Mo等资源，对环境协调发展具有重要作用。

4.2 围绕降低资源、能源消耗和降低排放进行的工艺技术结构调整

“节能降耗、紧凑流程、降低排放、改善环境”是金属冶炼、加工工艺环境协调性改进的核心内容，由于金属材料的冶炼生产和加工过程造成的环境影响极大，工艺流程的技术改造对于降低金属材料的环境负荷具有极其重要的意义。

冶金短流程是目前发展的一个重要方向，其核心在于不断提高钢厂生产流程的紧凑化和连续化，以实现金属收得率最大化，生产过程能量输入和资源输入的最小化，过程的废弃物排放减少的目的。

4.3 发展高效率使用的金属材料

从90%以上所生产的钢铁结构材料强度来看，目前生产的最高强度只有理论强度的1/6～1/7，铝合金的实际强度也只达到理论强度的1/10～1/20。而各个行业对金属结构材料提出了越来越高的使用效率要求。

从日本开发“超级钢”开始，新一代钢铁材料的发展目标是强度、韧性同时提高一倍，并保持使用寿命延长一倍，其技术途径是通过“高洁净、均匀化、超细晶”来实现，通过微观结构控制技术的发展来生产“超细颗粒的结构钢”，从而大大改善其机械强度和各种功能，探索纯铁可达到的最优的潜在性能。

4.4 铝带的连续铸轧技术

铸轧是将铝熔体连续导入内部通有冷却水的两个上下布置的旋转轧辊的辊缝间，一边凝固，一边轧制，直接生产出7～8 mm厚的成卷的铝带坯，它与传统的半连续铸造热轧开坯技术相比，由于省去二次加热，能耗仅为传统生产方法的40%，由于减少切头切尾，成材率提高15%左右，设备费仅为热轧开坯生产设备的1/3，节省资源、能源和投资，显著降低环境负荷，适于中小企业采用。

全世界铸轧铝带坯已占带坯总量的20%以上，我国达到30%，全世界连续铸轧机约有400台，总生产能力达360万吨/年，我国有50台。

由于铸轧冷速大，大约在50～500 K/s，因而铸带坯有快速凝固特征，固溶度增大，枝晶细小，枝晶网尺寸在5～10 μm之间，而常规半连续铸坯为30～100 μm。快速凝固使合金元素特别是Fe、Mn、Cr、Zr和Ti等过渡族元素的固溶度增加，这种过饱和固溶体在随后的热加工或热处理中析出细小、均匀的金属间化合物弥散相，通过控制回复和再结晶而使晶粒结构得到很大改善。

已有的铸轧机带坯厚度通常在7～8 mm左右，铸轧速度1～1.2 m/min，实际生产率并不高。20世纪80年代中后期发现，改善铸轧的传热条件，减薄铸带厚度，可使生产率提高15倍。可生产合金的范围拓宽，从1、2、3、5、8系少数几种铝合金拓展到几乎所有变形铝合金。同时铸轧带坯的组织进一步细化，性能大幅度改善。世界上各大铝业公司，如美国的Hunter、英国的Davy、法国的Pechiney等，相继开展了被称为第三代铝加工技术的超薄、快速连续铸轧技术的研究，到1999年，世界上已有3条高速薄带坯生产线投入商业生产，最具代表性的新一代铝合金带坯的辊超薄快速连续铸轧机组（Speedcaster[R]）铸轧宽度2 184 mm，铸轧速度38 m/min，带坯最薄厚度0.635 mm，带坯最大卷重19 t，生产率6.5 t/h。我国也在973项目中开展了上述技术研究，已实现了带坯厚度约2 mm的连续铸轧，铸轧速度达到13 m/min，比现有铸轧速度提高10倍以上，所获材料晶粒细小、微流变取向高度分散、晶界析出物细小分布均匀，材料强度比传统铸轧板提高30%，深冲制耳率降低50%。初步形成了高速铸轧工艺的技术原型。

如果说原铝带铸轧工艺由于生产率较低是适于中小型铝加工企业采用的话，则在此基础上发展的铝带超薄高速铸轧，将有可能成为21世纪铝板坯生产的主流技术。事实上铝带的连续铸轧技术远先于钢带连铸技术而实现商业化生产，但生产率不高。钢带连铸技术考虑到在生产率方面的竞争力，从一开始就将目标定位在铸造速度80～100 m/min，板带宽2 m，并在工业试验机组上已经达到。钢带高速连铸的发展，反过来又引发了铝带高速铸轧的发展并且取得了商业性的突破。

4.5 金属材料及制品的近终形加工——喷射成形

喷射成形（spray forming）是典型的近终形加工技术。它既可以生产材料和零部件制品，也可用于发展新型材料。

喷射成形的基本过程可描述为：金属或合金的高温熔体从坩埚底部流出，经过雾化器时在雾化喷嘴出口处被高速惰性气流雾化成弥散的具有一定分布特性和不同凝固状态的熔滴射流，在高速气流的作用下加速，同时与气流进行强烈的热交换，最后撞击到水冷沉积器，在沉积器表面上沉积，凝固成密实的坯体（材料或制品）。英国Singer教授是喷射沉积的发明人，英国Osprey公司的技术是喷射虹成形的代表。

雾化颗粒的尺寸一般在10～300 μm之间，多数集中在75～150 μm，若雾化后的微粒尺寸过小，在飞行中全部凝

固，这时只能得到雾化粉末，而不能实现紧密的金属键结合；相反，当沉积熔滴全是液态的大颗粒，则沉积表面将形成一层很厚的液态金属，其凝固类似于顺序结晶的铸锭。要想获得理想的沉积体，必须控制雾化颗粒达到沉积表面时处于液态、固态和部分凝固的混合状态，通过控制材料参数（合金成分、凝固区间、熔体黏度和纯洁度等）和过程参数（熔体温度、金属和气体流速、气体压力、沉积距离以及收集器表面状态等）可使雾化颗粒抵达沉积表面时处于理想状态，获得满意的沉积效果。

喷射成形把液态金属雾化和雾化熔滴的沉积自然地结合起来，以最少的工序从液态金属直接制取接近零件形状的大块沉积坯。与粉末冶金工艺相比，省去了包套、除气、热压或烧结等工艺，生产流程大大缩短，更加紧凑，可以认为是一种紧凑型的粉末冶金流程。它可大幅度节约能源，降低环境负担，比粉末冶金法降低生产成本40%以上。

由于喷射成形金属雾化的冷却速率在 $10^3 \sim 10^6$ K/s之间，属于快凝固范畴，因此坯体具有组织均匀细小、偏析程度低等特点。其坯体致密度高，一般可达到理论密度的95%，在工艺良好的条件下可达到99%，在坯体的后续加工中很容易达到完全致密化。坯体的含氧量比粉末冶金低，材料的综合性能好。此工艺可用于制备多种合金、多种产品，已经用于几乎所有的金属材料，如镁基、铝基、钛基、铁基、高温合金、磁性合金以及复合材料等，不仅可直接生产零部件坯，也可与其他工艺相结合制造板、管、棒、盘等形状的材料。

喷射沉积技术尚处于工业化的初期，有几个工业规模的厂家生产棒和轧辊。在高温合金方面美国喷射成形国际公司已制备出航空发动机环形件坯，沉积坯件重达2 200 kg，环件直径1 800 mm，壁厚100 mm。美国海军水面武器中心购置了容量达5 t的喷射成形装置，制备出的管坯尺寸直径达1 000 mm，长6 000 mm。在铝合金方面，德国PEAK公司喷射沉积出 $\phi 300 \times 2500$ mm的Al-Si合金圆锭，经多道次后续冷热加工后制成轿车发动机汽缸内衬套，用于奔驰的V6和V8轿车发动机中。其他汽车公司也在进行类似的开发，包括我国在江铃全顺轿车4JBI型发动机上的应用开发。7000系铝合金用喷射成形技术，已取得抗拉强度在800 MPa以上、延伸率在8%以上的超高强铝合金，并开始在重要部件上应用。将喷射沉积用于Al-Li合金、TiAl金属间化合物等新材料的研究已取得成效，它是一项极有发展前途的环境协调技术。

5 环境协调的铝电解生产技术与新材料

环境协调的铝电解生产技术，来源于已知的化学反应。铝电解反应式为：$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2$，这是一个真正的绿色化学反应。多年来，国内外冶金工作者围绕着该化学反应进行了大量的研究工作，取得了不少重大成果。如低温电解技术，TiB_2 惰性阴极、惰性阳极、侧壁内衬材料等。低温电解和惰性电极的结合，被认为是铝电解生产改进的方向。

大型铝电解槽在高温下运行，能加速钠对槽内衬的浸蚀和钠铝氧化物的生成，降低槽寿命。因此，铝世界正力争通过改良电解质成分，而使电解槽操作温度降至900℃以下。加入适当的添加剂，如LiF、CaF_2、MgF_2、$AlCl_3$ 和控制 NaF/Al_2F_6 比，能显著降低电解质温度。降低电解温度，能降低电解槽的热损失。据估计，电解温度降低100℃，每吨铝就能节能1.5 kWh。

5.1 铝电解工艺的环境改善

采用大型预焙阳极电解槽，能明显减少烟气的泄漏，可使烟气集中排放，配以干法净化可以有效除去氟化物。为了保护环境，各国普遍采用大型预焙槽和干法净化工艺。

5.1.1 铝电解槽的大型化发展

（1）大型预焙槽的发展

国内外铝电解槽不断向大型化发展，从容量160 kA、180 kA、280 kA、300 kA到350 kA大型预焙电解槽，在世界上许多铝业公司得到应用。国外400 kA预焙槽的研究开发工作也取得了较大进展，500 kA预焙槽也正在开发。现代化大型预焙槽的出现，使电解铝生产的技术经济指标达到了前所未有的水平，世界上新建的铝厂纷纷采用这一新技术。

大型预焙电解槽自动化控制水平高，可自动调整电解质水平、自动控制槽温等。加上由计算机控制的点式下料技术，可维持电解质低的分子比和低的氧化铝浓度，因而实现了电解槽的低能耗、高效率。因槽电阻对 Al_2O_3 的浓度变化很敏感，Al_2O_3 浓度的变化与槽电阻有对应关系，跟踪槽电阻的变化，可以发现 Al_2O_3 浓度的变化，通过自动控制，最终可将 Al_2O_3 的浓度波动限制在一定范围内。中间点式下料预焙槽的分子比保持在2.2～2.5之间，这种弱酸性的电解质，初晶点较低，铝的二次损失小。分子比的调整是通过添加氟化盐来进行的，分子比偏高加氟化铝，分子比偏低则加碳酸钠，这些都可通过自动控制来实施。

大型预焙电解槽采用干法净化装置，使氟化物散发量低，厂房内工作环境好；电解过程中一般不打开槽罩，密闭性好，电解过程热损失少；预焙阳极经过预先焙烧，沥青烟挥发量少，再加上采用干法净化技术，使集气效率达98%以上。

大型预焙电解槽电流效率可达95%～96%，直流电耗为12.3～12.9 kW·h/kg Al，平均槽寿命在67～85个月。随着槽容量的增大，吨铝投资、生产成本、劳务费用都会降低，预焙槽将成为电解铝工业的主要槽型。但从目前的研究开发情况来看，预焙电解槽并不是越大越好。槽子大到一定程度，开发费用会增大，收益增加不多，大型化优点会减弱。从技术上来说，随着槽尺寸的增大，在沿槽长度方向上，难于保持电解质成分的均匀，也难于实现过程的严格控制。另外，随着槽子的增大，投资成本费用也跟着增加。因此，有些专家认为不适于建造大于350 kA的电解槽。

20世纪90年代以来，我国铝工业电解槽也在向大型化、预焙化发展。根据我国的实际情况和改造自焙槽取得的经验，以预焙电解槽取代自焙电解槽，并采用烟气干法净化工艺，来解决电解铝工业的环境污染问题，是目前的必由之路。

目前280 kA预焙槽采用两种新式槽型，一种为超大型船型摇篮式结构，另一种为超大型矩形摇篮式结构。这两种结构均采用窄炉膛操作面的工艺技术，减少了炉膛操作面的散热，提高了电解槽单位面积的产量；采用的五点进电的母线配置，获得了合理的磁场分布和稳定的流速场，使铝液流速小，电解槽运行平稳；选用了筒式交叉中间下料技术，确保及时、准确、定量下料，又有效地控制了氧化铝的浓度。280 kA预焙槽电流效率达93.44%以上，直流电耗为13 124 kW·h/t Al。

320 kA大型预焙槽也已投入工业生产。320 kA预焙槽采用了船型托架式槽壳结构，受力合理、强度大、刚性好、热应力变形小，新型内衬材料采用碳氮化硅砖，提高了槽内衬耐电解质腐蚀和电解液冲击的性能；选择合理的伸缩缝，减少了阴极炭块吸钠膨胀所产生的裂纹和变形。电解槽内衬阴极窗口处，采用高强浇注料，提高了电解槽内衬的防渗性，也提高了电解槽的寿命。320 kA预焙槽采用双阳极配置，有效地利用了电解槽的空间结构，可提高槽容量，增加单槽产量。采用双阳极，使换极工作量减少一半，减少了操作散热损失，减少了烟气排放，改善了劳动条件。采用窄炉膛操作面的内衬结构，减少操作面的散热量，提高槽电能利用率和

单位面积产能。电解槽用计算机控制和监视常规作业，自动识别氧化铝的浓度变化、自动定量下料、自动调整极距、预报并处理阳极效应。320 kA 预焙槽电流效率达 94%以上，直流电耗为 13 200 kW·h/t Al 以下，槽寿命超过 60 个月。

（2）低温电解技术

低温电解，可以提高电流效率，节省电能，延长电解槽寿命，便于使用惰性电极和绝缘内衬等。在低温电解过程中，根据氧化铝和铝在电解质中的不同状态，将所使用的电解质分为三类：轻电解质、重电解质和含有悬浮氧化铝的电解质。

从目前来看，轻电解质体系不需要改变现在通用的工业电解槽的结构，只需要改变电解质的组成和氧化铝的品种，即采用低温煅烧的氧化铝，以增进其溶解性能。采用相应的生产操作技术，便能实现 850～900℃的低温电解。

从长远来看，重电解质体系的液相线温度较低，能在 700～800℃范围内电解，电解槽的结构为多室电解槽，像镁电解槽那样，生产能力大为提高，该电解质体系应用前景良好。

含有悬浮氧化铝的电解质，虽然也能实现 700～800℃的低温电解，但存在着如何使氧化铝悬浮起来的问题，工业化应用的难度较大。

5.1.2 铝电解烟气净化

在电解氧化铝生成铝的过程中，碳阳极不断消耗，生成气态的 CO_2 是该工艺的主要副产品。从电解槽中还经常挥发出气态氟化物 HF 和固态颗粒状氟化物 $Na_5Al_3F_{14}$，这是由 $NaAlF_4$ 和 AlF_3 凝结而成的。

国际上通用的烟气净化方法是干法净化，干法吸附的原理是利用低温下氟化氢能与氧化铝发生化学吸附和物理吸附，即以电解铝生产原料氧化铝为吸附剂，在给定的条件下吸附烟气中的氟化物。在干法净化器中，氧化铝与烟气同流并行或逆流对行，吸附效果都比较好。净化后的气体，经过布袋收尘器之后排空。烟气中的氟化氢被新鲜氧化铝吸附，转化为固态氟化物，进入布袋除尘器，实行气固分离。吸附后的载氟氧化铝，一部分返回电解槽作为原料；一部分与新鲜氧化铝一起再作为烟气吸附剂。从烟气中捕集的氟化物返回电解槽中，使氟化物得到循环利用，降低了铝电解的氟消耗，又可防止氟化物对大气的污染。此法将铝电解生产的原料储运、生产和烟气净化有机地结合在一起，成为闭路循环系统。

在逆向二段干法净化技术中，氧化铝作为吸附剂，具有比表面积大、活性高的特点，对烟气中的氟化物有很强的吸附能力，其吸附净化可以在极短的时间内进行，并达到很高的净化效率。氧化铝在吸附氟化物的过程中，只是利用了其部分表面和边缘，载氟氧化铝作为吸附剂，对烟气中的氟化物仍具有一定的吸附能力。在烟气吸附净化过程中，随吸附反应的进行，烟气中氟化物浓度降低，其吸附反应的传质速度放慢。由于新鲜氧化铝的吸附能力明显高于载氟氧化铝，即使在烟气中氟化物浓度较低时，新鲜氧化铝对氟化物的吸附反应仍能保持较快的传质速度。

目前干法净化设备不能捕集气态的 CO_2、生成的全部 CO_2 都直接排入大气中。在铝电解过程中排出的气体中，还有二氧化硫和全氟化碳气体。二氧化硫是由阳极生产原料石油焦和煤焦油沥青中含有有机硫化合物，在电解过程中与氧化铝反应，生成气态 SO_2。全氟化碳气体只是在电解槽发生阳极效应时才会产生的，其主要成分是四氟甲烷 CF_4 及少量六氟甲烷 CF_6。在干法净化中全氟化碳气体不能被氧化铝颗粒表面所吸附，也不能被收尘器捕集。全氟化碳气体属于一种温室气体，会对全球变暖产生影响。这是需要改进之处。

5.2 环境协调的铝电解技术新材料

5.2.1 惰性阴极材料研究

（1）可湿润阴极

铝冶金是能量密集和污染较重的工业，美国将铝冶金列为九大能量密集工业之首，提出要全面研究铝工业对生态环境的影响。美国铝业协会为确保美国的铝技术和市场在 21 世纪继续领先的地位，为了引导和推动铝工业的技术创新，于 1997 年初公布了《铝工业技术指南》这一报告，提出要加强铝电解槽惰性阳极和可湿润阴极的研究。认为在五种新的炼铝技术中，即在可湿润阴极电解槽、惰性阳极电解槽、氯化铝电解法、硫化铝电解法、碳热还原法中，最可能实现的方法是可湿润阴极电解槽（包括涂层和陶瓷类阴极材料）。

铝工业传统的电解还原法中的电解槽，其底部由炭块砌成，由于炭块不能很好地被铝液湿润，为了保证铝熔体与阴极炭块的有效接触，槽内必须保持相当高的铝液层，炭块上覆盖约 20 cm 的铝液，它与炭块一起构成了电解槽阴极。由于电磁力的作用，铝液不断波动，为了避免铝液和阳极短路，需保持一定的极距，这样会使电流效率降低、电能消耗增加。另外，由于冰晶石熔体和铝液浸入阴极炭块，使之膨胀破损，使电解槽的寿命只有 4～5 年，有的甚至更短。电解槽寿命的缩短，使生产大修费用增加、成本上升。

可湿润阴极的优点，是它与铝熔体的湿润性好，铝液可在其上形成一薄层。这样，在新型槽的阴极上就不需要厚的铝液层，磁场的作用几乎降为零，磁场对铝液层不能起扰动作用，铝液面保持平整，因此极距可以大为降低，仅保持必要的热平衡需要即可。极距的降低可节约大量能耗，例如极距降低 1 cm，可节电 1 000 kW·h/t Al 以上。同时对延长电解槽的寿命有十分显著的作用。

TiB_2 是惟一在铝液中溶解度很小、导电率高、且能为铝液湿润的材料。硼化钛阴极材料主要有二种：涂层阴极包括 TiB_2-碳胶涂层，TiB_2 等离子喷涂层，TiB_2 电镀层；TiB_2 复合体。

（2）硼化钛涂层阴极

近年来硼化钛已被人们公认为是最合适的惰性阴极材料，TiB_2 含量 30%以上就足以改善对铝液的湿润性。

TiB_2 涂层阴极，主要是将纯度大于 90%的 TiB_2 粉糊料，刷涂于经平整干净的炭块基体表面，经一定温度焙烧，形成 TiB_2 涂层。糊料的组成为：$TiB_2$30%～60%，炭素填料 18%～40%，有机树脂 20%～35%。工业试验结果表明，TiB_2 涂层的导电性能好，有涂层的阴极电阻率比无涂层的炭阴极电阻率低 50%；对铝熔体的湿润性好，可有效阻挡电解质对炭块的渗透，有利于延长阴极使用寿命；可以提高电流效率，降低铝电解的能耗。

TiB_2-碳胶涂层材料，含有 70%的沥青、焦炭和树脂胶，造价低廉而应用简便，但在使用中易被钠和铝浸蚀而过早损坏。新型的 TiB_2 涂层材料中的黏结剂用胶体氧化铝和少量的有机物，具有良好的抗钠蚀性能。如果用硼化钛材料部分或全部取代传统的炭质阴极，可降低能耗 8%～10%，提高电流效率 1.3%～2.0%。硼化钛可湿润性 TiB_2 复合阴极或涂层阴极的研究进展很快，已开始进入工业实验阶段。美国在 12 台 TiB_2 涂层阴极电解槽上试验，运行 18 个月，每吨铝直流电耗减少 330 kW·h，电流效率提高 2%；预计涂层阴极电解槽寿命为 5～7 年。

（3）硼化钛复合阴极

TiB_2-C 复合阴极炭块，是将 TiB_2 粉与碳素填料、黏结剂按一定的比例进行混捏制成糊料，要求 TiB_2 在糊料中的比例为 35%～40%。炭块的基体材料和常规阴极炭块生产相

同，将炭块的基体上表面经过专门处理，然后与 TiB_2 糊料一起振动成形，压制成一层 5~8 mm 的糊料，再进行焙烧，使 TiB_2 复合层与炭块基体烧结成致密的、一体化的复合阴极炭块。TiB_2 复合层表面平整、光滑，符合电解槽生产使用的要求。

TiB_2 阴极对铝液的湿润性良好，使氧化铝沉淀不易黏附在阴极表面，阴极电流分布均匀；另一方面有利于减少磁场造成的铝液波动，阳极电流分布更趋均匀，有效地降低了铝的再溶解损失。因此，电流效率提高 0.9%，每吨铝直流电耗降低 188 kW·h。电解生产的原铝在 Al 99.7%以上品级率达 100%，杂质 Ti 含量均不超过 0.002 0%，对原铝质量无影响，TiB_2 复合层无起层脱落现象。因为 TiB_2 阴极对铝液的湿润性良好，能有效防止电解质中钠的侵蚀，预计可延长槽寿命 2 年左右。

5.2.2 惰性阳极材料研究

（1）惰性阳极

与惰性阴极的研究进展相比，惰性阳极的研究是相当困难的。从 20 世纪 50 年代以来，惰性阳极的研究工作几经起伏，主要困难是没有合适的电极材料。这种电极材料要求能经受 1 000℃以上熔融氟化物的浸蚀和新生态氧的渗蚀，还要求有良好的导电率和抗热震性。经过近年来材料科学的进展，人们又重新对惰性阳极的开发成功寄予厚望。

如果能够开发出惰性阳极电解槽，阳极产物将是氧气，这对现行电解工艺中放出 CO_2 来说，消除 CO_2 排放是革命性变革。同时，阳极不消耗，基本上不需要更换阳极，电解槽可以完全密闭，减少有害气体和颗粒污染物的排放，有望实现零排放。电解过程的总能耗，包括生产预焙阳极所耗能量，可以下降 4%~23%。美国、欧洲正在投入大量人力、物力，加紧开发惰性阳极，当前以金属阳极为重点，对合金、复合材料、氧化物、陶瓷等进行选材研究。对阳极材料的要求是：导电率≥现用碳阳极；腐蚀率 < 100 mm/a，寿命≥5年；电流密度为 0.8 A/cm^2 的条件下，阳极过电压 < 0.5 V；铝的质量≥现行的铝质量，不能含 Be、Cr 等有害环境的元素。在开发新型电极材料的基础上，形成类似的多室电解槽，可充分利用热能，使能量效率从现行电解槽的 50%，提高至 75%以上，提高能量效率 25%。据美国的估算，采用惰性阳极电解槽生产铝，全美国可减少温室气体排放 700 万吨/年，产能增加 5%，降低生产成本 10%，节约能耗 30%。铝电解惰性阳极的研究虽然是难度很大的，然而其高效、节能、无污染和省力化等优点，将给铝工业带来焕然一新的前景，因此对铝电解惰性阳极的研究仍然具有很大的吸引力。21 世纪的铝工业面临着资源、能源和环保等方面的严峻挑战，要求铝生产要进一步达到高效、节能、无污染，其核心是要解决导电性好、耐高温腐蚀的电极材料问题。

惰性阳极材料的研究主要集中在金属陶瓷和金属氧化物陶瓷上。

（2）金属氧化物陶瓷

金属陶瓷长期以来被认为是一种有希望的惰性阳极材料，它兼有陶瓷和金属的优点，该材料中的氧化物能形成铜基金属相的抗腐蚀网，当阳极极化时，金属相能生成一保护层，使电极免于电解质的腐蚀。但是金属陶瓷制备困难，在加工过程中必须防止金属微粒的氧化，采用粉末冶金技术生产惰性阳极，仍是较为有效的方法。

金属基惰性阳极研究的关键在于使金属基体表面生成保护层，使金属阳极在铝电解环境中保持相对稳定。美国雷诺金属公司研究出 CeO_2 的涂层惰性阳极，这种电极导电性高，耐腐性强。Alcoa 公司设计的金属陶瓷惰性阳极较为成功，它由铜银合金分散在铁酸镍陶瓷基体构成，陶瓷相含铁酸盐为 $NiO\text{-}NiFe_2O_4$，金属相为 Cu-Ag 合金。经试验槽获得成功，当阳极极化时，金属相能生成抗腐蚀保护层。2001 年进行工业试验。

（3）金属基陶瓷

金属陶瓷是以陶瓷为基体掺杂金属组成，是陶瓷相和金属相的混合物，兼有陶瓷的抗腐蚀性和金属的优良导电性，抗热振性好。目前的研究以 TiB_2/Cu 粉（A%）+ Fe 粉（B%）/ $NiO_2\text{-}NiFe_2O_4$ 型双极性电极效果最佳。其过渡层是用一步热压组合烧结法处理的，黏结效果好、强度大。

目前，国内外有关专家正加大铝电解电极材料研究力度，如果取得突破性进展，将会给电解铝工业带来一次创新的革命。

6 镁工业的环境特征

镁的密度轻，具有高的比强度和比刚度，良好的阻尼和电磁屏蔽性能，易于再生利用等一系列独特的优点。镁材料在运输工业中的应用，对减重节能、降低污染、减少振动和噪声等方面有重要作用；在移动电脑、手机等电子产品上的应用具有比高分子容易再生、防电磁干扰性能好等特性。资源和环境方面的突出优势，使镁被誉为 21 世纪的绿色金属材料。

6.1 镁矿的资源特点

镁是地壳中含量较丰的元素，占地壳质量的 21%，按量排序为第 8 位，在海水中含量 1.1 kg/m^3，在溶解的矿物质中排第 3 位。我国是镁资源大国，原镁生产和出口居世界首位，镁的资源丰富，镁矿品种齐全，炼镁的主要原料菱镁矿、白云石、光卤石等的储备都很大。菱镁矿资源居世界首位，工业储量为 30 亿吨以上，主要分布在辽宁大石桥和海城一带，山东掖县、河北邢台等地。白云石几乎遍布全国各地，主要分布在江苏、湖南、河南、山西、河北、辽宁、四川等省，质量较好。总储量在 40 亿吨以上。我国沿海盐场制盐后副产卤水，每年约有 410 万吨；青海察尔汗盐湖提取钾盐后副产卤水，每年约有 600 万吨，察尔汗盐湖蕴藏着 16.5 亿吨氯化镁卤水。此外，我国还有丰富的蛇纹石、石棉矿，每采取 1 t 石棉矿，要抛弃 99 t 含镁尾矿，全国每年抛弃的含镁尾矿有 1 000 万吨。

我国镁矿属综合性矿山，其矿石产品除少量用作炼镁原料外，主要用于制取耐火材料。高纯镁砂是钢铁工业用的重要耐火材料，国外主要是从海水和卤水中提取。我国目前以菱镁矿为原料，用电热法制取高纯镁砂，纯度为 MgO > 98%。而从卤水中提出镁砂已经多年研究，即将投入工业生产。镁砂产品主要是轻烧镁砂、重烧镁砂、电熔镁砂等。

6.2 镁冶金的环境负荷

6.2.1 镁冶炼的环境负荷

镁的生产方法主要有熔盐电解法和硅热还原法。世界上的镁约 70%以上是电解法生产出来的，其余的由硅热法生产出来。世界上大多数镁厂均采用了无隔板电解槽，它属于高效炼镁设备。电解法炼镁主要是以菱镁矿为原料，经回转窑煅烧成球，进氯化炉氯化生成无水氯化镁，再进入无隔板电解槽，电解产生镁和氯。我国镁厂在引进无隔板电解槽以后，电耗下降，氯气损失减少，生产环境改善。电解镁厂的

主要技术经济指标如表14.7-5所示。

表14.7-5 我国电解镁厂的主要技术经济指标

指标	有隔板槽	无隔板槽
电流效率/%	86~88	88~91
粗镁直流电耗/kW·h·t⁻¹	16 700	13 000
精镁氯耗/t·t⁻¹	1.82	1.55
回收氯气/t·t⁻¹	2.60	2.85
氯气浓度/%	70	80~85

电解法镁厂的主要污染物是含 Cl_2、HCl 废气、氯盐废渣、酸性废水和含铬废水。氯化炉废气（含 Cl_2 0.5%，HCl 11.3%）和电解槽阴极排气（Cl_2 3~6 g/m³，HCl 0.1~0.2 g/m³），采用水洗处理后高空排放，对 Cl_2 的净化效果较差。废气水洗后的酸性下水，采用石灰石中和处理，污水含盐量往往超过排放标准。氯盐废渣采用渣场堆弃方法处理。镁锭铸出来后，需表面处理，进行防腐镀铬，镀铬后的含铬废水数量较小，直接排入下水。

硅热法炼镁工艺中，有内热法、外热法和半连续法三种工艺。外热法又称皮江法，技术易掌握，产品质量好，生产灵活性大，其产量在我国镁产量中占主导地位，但生产不稳定、波动性较大。皮江法炼镁以白云石为原料，白云石经回转窑或竖炉煅烧后，压成团块放入还原罐还原。回转窑以煤气为燃料，竖炉以煤为原料。

日本皮江法炼镁技术以硅铁为还原剂，还原罐加料和排渣采用机械设备；回转窑和还原罐均以煤气作燃料。我国白云石矿镁厂，白云石质量好，技术装备水平高，实现了机械化扒渣。电耗、能耗都较低，生产的镁锭主要用于制造稀土镁合金和球墨铸铁。

皮江法生产镁过程中，产生高温含尘气体，对环境造成污染，特别是竖窑煅烧白云石，烟气直接排放，烟尘达不到排放标准。中型以上镁厂采用回转窑作为煅烧设备，尾气含尘浓度在5~10 g/m³，经沉降室降尘，烟气含尘量降为200~2 000 mg/m³，再进入玻璃纤维袋式除尘器，最终排入大气，烟气含尘量低于100 mg/m³。

6.2.2 镁精炼的环境负荷

电解槽中产出的镁是粗镁，其中含有许多金属杂质，必须进行精炼，除去杂质。精炼过程是在电热坩埚中将粗镁与溶剂一起再熔，使熔剂与镁中杂质充分接触，将杂质带入熔剂中，除去镁中的钠、钾等杂质。熔剂的主要成分是无水氯化镁，还有 NaCl、$CaCl_2$、$BaCl_2$、氟化盐等。熔剂的作用是在熔融镁表面形成一层保护层，防止镁与空气接触，受到氧化。

敞口坩埚炉精炼镁，热效率只有10%~25%，每吨精镁电耗300 kW·h/t，需要粗镁1.035 t/t。而连续精炼炉，热效率达20%~50%，每吨精镁电耗140~180 kW·h/t，需要粗镁1.015 t/t，精炼损失减少50%以上。

精炼后的镁，需在保护性气氛下，铸锭成商品镁。最开始是使用 SO_2 有害气体，目前已经采用空气加上0.04~1.50% SF_6 作为保护气体，成本低，无污染。也可采用 SF_6 和 CO_2 混合气体代替 SO_2，作为保护性气体，效果较好。目前我国皮江法镁厂多以 SO_2 为保护气体，亟需改变。

6.2.3 镁冶金废弃物的综合利用

电解法炼镁是当今世界上主要的镁生产方法，其发展方向是制备优良的电解原料，采用大型无隔板电解槽（150~250 kA）和连续精炼炉，改“三废”排放型向综合利用型发展。无隔板电解槽电解产生的氯气经集中后，返回氯化炉，用于氯化菱镁矿。废气中仍含有 HCl、Cl_2，采用高效洗涤塔洗涤，洗涤介质用石灰乳，中和处理后的含盐废水排放。粗镁精炼采用连续精炼炉，精炼中产生的氯盐废渣送往渣场堆弃，尚没有利用。

镁精炼会产生废渣40~100 kg/t Mg，由含金属氯化物、氟化物组成，其中含有金属镁15%~45%，如不利用，除造成金属损失外，还会使堆弃场的土壤盐化。含镁废渣有价值的利用途径有：加保护性熔剂，把含镁废料熔化，聚集金属镁；或加保护性熔剂，把残余物稀释，将金属与熔盐分离；进行机械破碎，再把废石筛出；将液态残余物进行离心分离。皮江法炼镁中产生的还原渣，可用于水泥生产中。

电解法镁厂也可由菱镁矿氯化电解和钾光卤石电解流程组成，电解产生的氯气用于菱镁矿的氯化，废电解质用于制人造钾光卤石，也可以作为土壤钾肥。

6.3 镁制品的环境效能

6.3.1 镁制品的应用

镁的质量轻，相对密度为1.74，比铝轻1/3，比强度高，力学性能好，广泛用于航空、汽车、造船等工业。世界上运输工具向轻量、高速、节能、耐用的方向发展，最大限度减轻自身重量，对铝镁的需求增加。铝镁被公认为是节能金属，据报道，10万英里运行测量结果，汽车每用1磅镁，可节油5.5加仑；每用1磅铝，可节油3.2加仑。因此，世界上名牌轿车公司，奔驰、奥迪、通用、福特、丰田等都大力推进汽车用镁的发展，以减轻车重、降低燃料消耗和废气的排放。汽车用镁的主要形式是铝合金和镁压铸件，每辆车用镁量达10~12 kg，德国每辆大众汽车用镁量达19 kg。

镁在冶金中的应用，主要是炼钢脱硫、球墨铸铁和钛、铍、锆、铪、钍、铀的还原剂。石油、天然气是人类经济活动的主要能源。石油、天然气的开采和输送，需要大量优质低硫钢，以防地下腐蚀。镁是很好的炼钢脱硫剂，比常用的碳化钙脱硫效果好。炼钢脱硫用镁量为0.45~1.3 kg/t 钢，钢中含硫量可从0.05%降至0.04%~0.005%。虽然镁的价格高于碳化钙，但其用量只占碳化钙用量的1/6~1/7，总的费用较碳化钙经济。欧美国家已大量用镁作炼钢脱硫剂。我国已生产出镁粒、镁粉，开始用作炼钢脱硫剂。2000年我国镁粒、镁粉产量超过4万吨。

镁对氧的亲和力大，作为牺牲阳极，广泛用于阴极保护。由于镁自身首先被氧化，保护了与之相连的大型地下钢贮槽或地下钢管，延长了主体设备的使用寿命。我国已有牺牲阳极的生产和应用。2000年我国镁合金、镁牺牲阳极产量达4万余吨。

镁合金的力学性能优越，可以加工成形状复杂的机械构件。超塑性超轻 Mg-Li 合金，是在普通 Mg-Li 合金中添加3%的Y，制成新型镁合金，在实用金属材料中相对密度最低，约为1.5，是惟一可用来代替塑料的金属材料。用来制手提式电子仪器产品，金属屏蔽性好，对一定频率的电磁波有吸收或反射作用，可大量减少仪器电磁辐射造成的污染。

镁作为储能材料的研究，也在向实用化发展。储氢合金中的 Ni-Mg 合金，吸氢量大，吸氢-放氢速度快，是有开发潜力的储氢材料。将来用于汽车上可极大地减少燃油造成的污染。

镁合金半固态铸造法，代表了镁合金加工技术的发展方向。将半固态镁合金在一定压力下压入模内，可生产成形镁合金零部件，产品接近成品尺寸，再现性强，几乎不产生废品。

6.3.2 镁制品的循环再生性

我国镁产量已居世界首位，占世界总产量的40%以上，也是镁的出口大国。除能生产多种规格的镁锭以外，还能生

产52种镁产品，包括符合国际标准的汽车用铸造镁合金，防腐用牺牲阳极，钢铁脱硫用镁粒、镁粉等。我国虽是产镁大国，但国内用镁量不多，镁主要用于出口。在镁合金深加工和应用方面十分滞后，镁合金的表面处理方面也缺乏系统的技术研究和开发，至今没有成熟的技术和生产工艺，致使镁的应用受到很大的限制。2000年产镁19.7万吨，国内使用仅2.7万吨；2001年国内用镁量不多，大部分镁用于出口。其消费结构见表14.7-6。

表14.7-6 我国镁消费结构

消费领域	铝合金	金属还原	稀土合金	镁压铸件	钢铁脱硫	其他
所占比例/%	43	16	15	12	1.1	12.9

工业发达国家的镁约50%以上用于制造铝合金。这部分使用，是随着废铝的回收、再生一起得到循环利用的。稀土镁合金和镁压铸件，可分别回收、再生。镁的再生性强，与铝合金相近似。镁作为牺牲阳极或镁粉、镁粒的脱硫应用，也增强了其它构件的抗蚀性。所以镁的再生性能很强，同时增强钢铁的使用寿命效果好。

7 有色冶金工业废渣的综合利用

有色冶金工业的发展产生了大量炉渣等固体废弃物，并且利用率低。赤泥是铝土矿提炼氧化铝过程中产生的废弃物。随着铝工业的发展，目前全世界每年产生的赤泥约5 000万吨；2000年我国赤泥排放量估计为400万吨。由于大量的赤泥未得到充分利用，长期占用大量土地，造成土地碱化，地下水受到污染，危害人们的健康。由于氧化铝生产方法不同，赤泥可分为烧结法、联合法和拜耳法三种赤泥。国外以拜耳法为主生产氧化铝，拜耳法赤泥的主要成分为赤铁矿、铝硅酸钠水合物、钙霞石等。由于铁含量高，可以作为炼铁原料。德国试验用赤泥作为筑路材料；用赤泥和软泥混合填充低凹地，变贫脊的土地为良田。俄罗斯用拜耳法赤泥生产黏土砖等，有些技术已得到了工业应用。我国主要是以烧结法、联合法生产氧化铝，赤泥的主要成分为硅酸二钙及其水合物。由于赤泥的成分和性质有较大的差异，赤泥的利用方法也不相同。

7.1 赤泥堆存的现状

近年来，随着对环境保护工作的加强，赤泥的排放情况有了较大的改善。除英国、法国和日本继续采用排海法将赤泥排入深海外，多数国家采用露天存放，并在向干法堆存过渡。澳大利亚、瑞士、西班牙、南斯拉夫、匈牙利、巴西等已经实施赤泥干法存放。赤泥干法存放，因减少含碱废液排放而减轻了对地下水源的污染。戈弗氧化铝厂还在60公顷的赤泥堆存场上种植了草木，使之形成了灌木林。有些继续采用湿法堆存的生产厂，在堆场下部构筑了防渗层，如俄罗斯尼古拉耶夫氧化铝厂在赤泥堆场底层设置沥青结构，堆坝外侧采用塑料或橡胶密封，以达到防止赤泥废碱液渗透的作用。德国铝业联合公司将过滤、洗涤后的赤泥添加石灰或其它胶结剂构筑防渗层，防渗系数可达10^{-9} cm/s。

我国的氧化铝厂，大都采用平地高台、河谷拦坝、凹地充填等方法堆存赤泥，由于未采取任何防渗措施，使地下水永久性碱化。为了从根本上消除赤泥的危害，国内对赤泥的综合利用也进行了大量试验研究，有的成果已转化为工业生产。

7.2 赤泥的综合利用

7.2.1 利用赤泥生产水泥

赤泥利用比较成功的是生产建筑材料。俄罗斯第聂伯铝厂利用拜耳法赤泥生产水泥，生料中赤泥配比可达14%。日本三井氧化铝公司与水泥厂合作，以赤泥为铁质原料配入水泥生料，每吨水泥熟料可利用赤泥5~20 kg。俄罗斯沃尔霍夫、阿钦和卡列夫氧化铝厂以霞石为原料，利用产生的赤泥生产水泥，进行石灰石、赤泥两组分配料试验，每吨水泥可利用赤泥629~795 kg，为烧结法赤泥的综合利用开辟了有效途径。

利用烧结法赤泥生产普通硅酸盐水泥，水泥生料中赤泥配比平均为20%~38.5%，每吨水泥的赤泥利用量200~420 kg，产出赤泥的综合利用率30%~55%。与一般水泥厂产品相比，除抗压强度偏低外，其它性能皆等于或优于一般水泥，特别是抗折强度、早期抗压强度和抗硫酸盐侵蚀系数方面尤为明显。产品成本比常规水泥厂降低15%。

7.2.2 利用赤泥作新型墙材

赤泥用作新型墙材是综合利用氧化铝工业废渣的又一有效途径，它既可以大量消化赤泥、节约土地，又可以改善环境。从原料配方来看，赤泥的物理性质与黏土相似，有亚黏土之称，赤泥塑性指数波动范围较大，新鲜赤泥的塑性指数为16.7，未暴露于空气中陈化赤泥（含水率40%左右）的塑性指数为10.1，暴露于空气中的风化赤泥基本没有塑性。赤泥具有极好的触变性和富水性，在制砖工艺的选择中，通过搅拌、碾练等方式，有效地提高赤泥的塑性，从而改善整个物料的塑性。优化的赤泥、粉煤灰、煤矸石的配方比为30%:30%:40%，配料后经硬塑成形、快速烘干、高温焙烧制成样品砖，经检验测试，砖的强度、冻融、泛霜、石灰爆裂、吸水率等指标均符合一等产品的求，强度等级为10。这种新型空心砖保温性好、质量轻、强度高，符合新型建材的改革方向。

7.2.3 赤泥作塑料填料

赤泥作塑料填料的研究已进行多年，近年来，随着塑料加工及表面处理剂的不断改进，赤泥在塑料行业的应用取得了新的进展。赤泥对PVC（聚氯乙烯）具有显著的热稳定作用，它与PVC常用的稳定剂并用时，具有协调效应，使填充后的PVC制品具有优良的抗老化性能，可延长制品的寿命，比普通的PVC制品寿命长2~3倍。普通PVC在露天使用8年后，会完全失去强度，而赤泥聚氯乙烯塑料仍然保持着良好的力学性能，未见任何老化现象。且赤泥聚氯乙烯复合塑料具有阻燃性，可用于生产建筑型材。

7.2.4 赤泥用作硅肥

近年，一些研究单位对硅肥进行了深入研究，研制出了独特的硅肥添加剂，近年开展的大面积试用硅肥表明，硅肥可以改善植物的细胞组织，改善作物果实的品质，在缺硅的土壤中可增产8%~15%。硅肥是继氮、磷、钾肥之后的第四大元素肥料，它对多种农作物具有较好的营养作用，大力发展硅肥，是赤泥综合利用的又一可行途径。

7.2.5 从赤泥中提取有价金属

以拜耳法赤泥为原料，以煤为还原剂，进行直接还原炼铁，铁以海绵铁的形态产出，铁的直收率为87%，海绵铁含Fe为84%，金属化率为91.5%，可代替废钢作为炼钢的原料。赤泥经还原焙烧后磁选，能有效地回收铁。

磁选尾矿经酸处理后进行焙烧、浸出，从浸出液中萃取钪，钪以Sc_2O_3的形态产出，Sc的萃取率为90.6%，进一步制取氧化钪，可获得Sc_2O_3为99.95%的产品。萃取钪的余液经碱中和沉淀提铝，氧化铝的回收率为85%，钠以硫酸钠的形态产出。

赤泥提取有价金属后的酸浸渣，约占赤泥的2/3，酸浸渣含钙、硅较高，可用于烧制硫铝酸盐水泥。硫铝酸盐水泥是一种超早强水泥，适用于快速施工和各种抢修工程。

7.2.6 赤泥作填充料

采用泵送赤泥胶结充填采矿法获得成功。充填料浆以赤泥为主，掺部分粉煤灰及添加剂，搅拌调制而成，用混凝土泵送入采空区，胶结充填，充填强度达3.24 MPa。通过铝土矿地下开采实践证明，胶结充填技术可靠；经济合理，可提高矿石回收率23%；采矿坑木消耗大大减少，从而降低开采成本，控制采场地压，保护村庄、铁路等地表建筑，为顶底板不稳固的缓薄矿层的开采，找到了一条比较成功的新路。

赤泥的综合利用研究，已引起许多国家重视，但由于种种原因，赤泥的利用除烧制水泥外，尚停留在试验研究阶段，未形成工业规模。今后还需不断探索新的途径，而开发附加价值高的产品，以产生更好的经济效益，推动赤泥综合利用的发展，是广大科技工作者继续努力的方向。

8 再生有色金属资源利用

世界上的自然矿物资源被称为第一资源，其储量是有限的，许多种矿产资源已趋贫瘠，开采提炼难度增加，使生产成本提高。据统计，具有经济开采价值的铁矿储量还可以维持170年，铝260年，而铜和铝不足70年。资源的制约，迫使我们加强资源的节约和回收利用，如我国的钒钛矿和稀土矿的综合利用不到10%，开发对废弃金属的回收再利用技术是环境协调材料生产的重要方面，对缓解资源的耗竭和连续使用资源有着十分重要的意义。今后，再生资源是金属材料的重要来源。目前废钢铁作为电炉炼钢原料已得到普遍应用，而废弃铝和铜的再生应引起足够的重视。

8.1 二次铝

铝及铝合金是产品和消费量仅次于钢铁的金属材料。近年来由于建筑工业大量使用铝门窗代替钢门窗，食品工业中大量使用铝罐包装饮料以及汽车的轻量化，使得铝及铝合金的社会需求量日益增加。从人类社会可持续发展的角度考虑，使用铝及铝合金代替钢铁和铜合金、不锈钢等，可以减少材料工业对枯竭性矿物资源铜、铬、镍等的消耗。而汽车轻量化的结果可使汽车油耗较大幅度地降低，在节约矿物燃料资源的同时还大幅度降低了汽车废气排放量。

但另一方面，铝材又是生产过程中环境负荷最大的金属材料之一。生产1 t原生铝的能耗为21.6×108 kJ，是生产1 t钢（4.8×108 kJ）的4.5倍。除废水排放量较小外，其它污染物的排放量均大大超过钢材。如生产1 t原生铝排放的CO_2数量是1 t钢的7~9倍。但用废铝来生产再生铝，能耗约为6.1×107 kJ/t，仅约为使用铝矾土电解法生产原生铝的3%，生产过程中的污染物排放量也相应减少。因此，从可持续发展的角度考虑，制铝工业应逐步转移到以废铝再生循环利用为基础上来。在设计铝合金时，也要以材料的易于再生循环利用为主要原则。

8.1.1 二次铝资源再生利用的意义

1）节约资源　随着全球铝消费量的增加，社会上积累的废铝日益增多，为铝再生利用提供了丰富的资源，人们称其为铝的第二资源。第二铝资源是人类在环境技术上可以利用的部分。近几年全世界铝的年消费量为2 500万吨，其中原铝为1 900万吨，再生铝为600万吨，再生铝占铝消费量的24%。再生铝的应用，减少了自然资源的开采量，相对延长了矿物开采年限，节约了矿物资源。

2）节约能源　以铝土矿为原料生产1 t铝锭，约需耗电15 000 kW·h，电力消耗约占铝锭生产成本的1/3。以废铝为原料，生产再生铝的能耗，仅为原铝生产能耗的3%~5%，节约电能达95%~97%。另外，废铝冶炼再生铝的设备成本只是通常炼铝设备的1/10，节约了大量的制造材料和矿产原料，降低了投资成本，也节约了设备制造过程中的能耗。铝由于其回收节能效果甚佳，和钢铁等金属材料相比，是最具有回收再生利用价值的工程金属，可以多次回收再生、反复使用、多次节约能源。

3）减少污染　废铝的再生利用可大大减少CO_2气体排放量，用废铝冶炼再生铝，可比用水电生产原铝减少CO_2气体排放量的91%以上，比用燃油发电、电解生产原铝减少CO_2气体排放量的97%以上。另外，铝的废弃物品如果不回收利用，其本身也有碍于环境保护。世界各国都在努力促进废铝的回收利用，减少废品对环境的污染。20世纪90年代以后，废铝回收的意义已普遍为社会各方面接受。

8.1.2 铝材的杂质分离技术和杂质无害化技术

废铝再生利用是一门综合性的技术，它包括废铝分选预处理，熔炼炉冶炼和熔体净化技术。回收来的废旧铝制品，必须经过预处理才能熔炼。不经预处理直接入炉熔炼，会使熔体局部过热，金属烧损增加，产品质量下降。完善的预处理工艺包括破碎分选、火法脱漆、永磁滚筒分选等。采用中小型单室反射炉或燃煤坩埚炉熔炼废铝，金属回收率约为80%。而大型熔炼炉为熔体循环式双室反射炉，可使铝的回收率达96.5%。重熔时，金属中氧化物、氮化物夹杂较多，国外普遍采用炉外在线净化装置和微孔泡沫陶瓷过滤装置。

广泛使用再生铝的最大障碍是再生铝的性能较差。由于铝合金种类繁多以及回收过程中混入其它金属材料等原因，废铝回收后再生循环过程中化学成分不易控制，各种有害杂质难以去除，从而造成性能的下降。废铝中的有害杂质通常为Fe、Cu、Zn、Ni、Ti等，其中铁是最重要的有害元素。在AlSi系合金（一种很有希望的简单合金）中，Fe和Al、Si等元素形成Fe_3Al、$FeSiAl_5$等脆性金属间化合物，使再生铝合金的强度和断裂韧性急剧下降。由于生成的杂质相往往具有较高的电位，且破坏了铝合金表面氧化膜的连续性，从而大大降低了铝合金的耐腐蚀性能。因此，开发再生铝合金中的杂质无害化技术，就成为再生循环铝合金推广应用的关键。目前在Al-Si合金中进行的杂质无害化技术的研究主要表现在以下两方面。

1）改善含铁杂质再生铝合金的力学性能。铁杂质通过再生循环过程进入Al-Si系合金后，使Al-Si合金演变成为Al-Si-Fe系合金。合金中形成的脆性铝铁相，大大损害了合金的力学性能尤其是塑韧性。利用结晶过程中的快速凝固技术，控制铝铁相金属间化合物的尺寸和分布，是改善再生铝合金力学性能的重要手段之一。但由于快速凝固技术成本高，生产率低，使其远远不能满足大规模生产的要求。目前，国外正在研制一种机械——热处理工艺，是一种较有希望的杂质无害化技术。这些研究中使用了亚共晶成分的Al-Si合金、共晶成分的Al-12.6Si合金和过共晶成分的Al-20.6Si合金。铁杂质的含量范围为0.5%~1.0%。合金试样为ϕ35 mm圆柱形的铸造试样。亚共晶成分的铝合金铸态组织为粗大α固溶体基体上分布着长度为30~50 μm的粗大针状相。X衍射分析表明，粗大针状相由共晶硅和金属间化合物β相（$FeSiAl_5$）组成。在过共晶成分的Al-Si合金中还出现了直径为50 μm的六边形粗大初晶硅。机械-热处理工艺过程为：ϕ35 mm的亚共晶铸态试棒在673 K温度下热轧成ϕ30 mm棒材，随后在77 K低温下冷锻成ϕ10 mm棒材。经793 K温度下进行1 h中间退火，最终在77 K低温下冷锻成ϕ2 mm棒材。对于过共晶成分的合金，则在开坯后冷锻成ϕ15.7 mm棒材，793 K进行1 h中间退火，水淬后再冷锻至最终尺寸。利用这种机械-热处理工艺，可使初晶硅的尺寸被细化到直径为10 μm以下，共晶硅和β相的尺寸减小到2~3 μm，且从针状形态转变为粒状，从而限制了铁杂质的有害作用，使再生铝合金具有优良的强度和塑韧性。

2）改善含铁杂质铝合金的耐腐蚀性能。改善再生铝合金耐腐蚀性能的方法之一是选择性地去除铝合金表面的$FeAl_3$等含铁杂质相。暴露在铝合金表面的铝铁相杂质使表面氧化膜变薄并破坏了连续性。而$FeAl_3$电极电位较高则使铝合金在氯化物溶液中易于产生点蚀。

对于含铁0.32%～1.04%的变形铝合金进行的选择性溶解技术，可简述如下。

试样在353 K温度下在10% NaOH溶液中浸泡1 s。用水冲洗后，在室温下（约298 K）在30% HNO_3溶液中钝化处理1 s，洗净并干燥。硝酸溶液为去离子水溶液，在溶液中连续喷吹氮气以保证脱气，并用电磁搅拌器剧烈搅拌。参考电极为KCl溶液饱和的Ag/AgCl电极。电化学表面处理过程中阴极极化和阳极极化的参数如下。

1）阴极处理目的是在阳极处理前激活$FeAl_3$颗粒表面。相对Ag/AgCl电极，试样在较低电位（-2.0 V）下恒定地保持1 000 s。电解质为脱气硝酸溶液。

2）阳极处理目的是选择性地溶解掉铝合金表面的$FeAl_3$杂质颗粒。在脱气硝酸溶液中相对Ag/AgCl电极，试样在0 V电位下保持1 000 s。处理后为了去除黏附在表面的腐蚀产物，将试样浸入温度为353 K的清洁液（4% $Na_2CO_4 \cdot 4H_2O$ + 10% H_3PO_4水溶液）中4 min。

在选择性溶解过程中，$FeAl_3$颗粒被有效地从铝合金表面除去，而铝基体则完全没有发生溶解现象，从而获得无$FeAl_3$杂质的合金表面，改善了再生铝合金的耐腐蚀性能。

8.1.3 二次铝工业现状

1）美国 美国是最早使用铝质易拉罐的地方，也是废铝罐回收做得最好的国家。美国早在1987年就通过了《铝饮料罐回收法》，颁布法律，并建立遍布全国的回收网点。各州都设有废铝回收中心，全国设有一万多个铝罐回收站。美国铝业协会及废铝回收行业协会，对废铝回收的价值观念进行了大力宣传，美国的民间团体也普遍接受铝罐的回收措施，并配合开展回收易拉罐的日常活动。美国各大铝业公司都建有自己的废铝回收网络和再生工厂。阿卢马克斯铝业公司于1993年建成了科克拉得废铝再生公司。1995年美国用旧易拉罐和其它废铝生产再生铝318.6万吨，占全国铝产量的47%。1997年美国回收废铝罐668亿只，回收率达66.5%。

2）欧洲 德国、英国、挪威、法国等都颁布了很好的废金属回收政策，配以大量细致的组织工作，成效显著。欧洲1997年铝罐产量为153亿只，废铝罐回收率达到40%，生产再生铝7.5万吨，作为铝罐材，重新用于制罐。欧洲铝业协会估计，2000年欧洲废铝罐回收率达50%。1995年德国铝罐回收率高达70%，生产再生铝55万吨，占德国铝供应量的50%。德国各大铝业公司都建有废铝处理和再生工厂，如1996年阿卢比列兹公司建的一家铸造厂，80%的原料是废铝合金。欧洲6家铝建筑装修公司联合组建了一个废铝回收公司收集废铝建材。

3）日本 日本是个资源贫瘠的国家，对资源的再生利用尤为重视。从1991年起，政府相继出台了多种促进再生资源利用方面的法令法规，大力宣传资源回收利用的意义，收到了明显的效果。日本成立了全国性的铝罐回收协会，设有回收点400余处。1995年铝罐回收率达65.7%，1997年日本再生铝产量150万吨。在通产省的支持下各有色金属公司从1996年开始从汽车、废家电产品中回收有色金属，并于1998年在全国推广这项活动，对于日本合理利用资源是有重要意义的。由于日本政府的倡导和居民贯彻法令的自觉性，日本废铝再生事业发展很快。

4）我国的二次铝发展 1988年商业部、物资部、中国有色金属工业总公司加强了铝的二次资源再生利用工作，相继成立了再生金属协会，多次召开再生有色金属会议。1991年制定出废铝分类标准。有色金属再生利用已被列入国家发展重点，先后建成投产一批再生金属企业，除回收再生国内的废铝外，还再生海外进口的废铝。大连铝材厂与美国马斯康公司合资兴建的大连马斯康铝业有限公司，专营进口废铝再生。每年进口2万吨废铝，出口1.4万吨再生铝锭。目前我国最大的再生铝厂是上海新格有色金属公司，年产能达13.2万吨。第二大再生铝厂是浙江力士达铝业公司，年产能为5万吨。

我国经济在持续发展，铝的消费量不断增加，铝的二次资源将有更多的积累，废铝的回收率也将不断提高，铝的再生产业是有广阔发展前景的产业。据有关资料表明，2000年我国铝消费量已达461.08万吨，比上年增长14%，是世界上增长最快的国家。目前，国内再生铝总量是40万吨，随着铝消费量的增长，再生铝的产量还将进一步增加。可见我国废铝再生利用还存在着巨大的潜力，我国蕴藏着丰富的二次铝资源，除废易拉罐外，还有飞机铝合金、汽车铝轮毂合金、电线电缆铝合金等多种废铝资源，都需要回收利用。此外，我国经济与世界经济接轨，加入世贸组织要参与世界铝业的大循环，需要我们迎头赶上，在世界再生铝业中占有一席之地。

8.2 再生铜

铜的广泛应用，使铜的废弃产品在社会上有一定的积累，各国都把它作为资源来回收利用，节约了大量矿产资源和能源。由于废铜回收利用具有重要意义，各国政府对废旧金属的回收利用都很重视，制定了优惠的回收政策，鼓励回收；建立了回收网络，组织回收；建立了专门的废旧金属市场，进行国内外贸易活动；对专业再生铜厂，也不断改进，以提高金属回收率，减少环境污染。

8.2.1 铜的应用和供给

铜是国民经济建设中重要的金属材料之一。它具有优良的导电、导热、抗张力、耐磨和力学性能，以及易铸造，易制成合等性能，被广泛地应用于电气、机械、运输、建筑、军事等各工业领域中。通常以铜金属和铜合金的形式来使用，随着新的工业技术的发展，人类对铜的需求也将逐渐地增长。

美国是世界上最大的铜消费国，2000年铜的消费量在250万吨左右。美国铜的消费结构列于表14.7-7中。

表14.7-7 美国2000年铜的消费结构 %

领域	电气	建筑	机械	运输	军事	其他
结构	57.1	20.0	11.1	6.4	1.1	4.3

世界上铜矿资源丰富，但各国对废旧铜的回收利用仍很重视，把废旧铜作为发铜工业的第二资源来开发。工业化国家铜的消费量较大，但废旧铜的回收利用工作开展得好，再生铜已是铜供应的重要来源之一。现将工业化国家废旧铜回收利用情况列于表14.7-8中。从表中可见，工业化国家再生铜产量已占精铜产量的50%左右。其它国家的铜消费量中，也有靠再生铜来供应，再生铜已是当今世界铜消费的重要供应者。

表14.7-8 工业化国家1997年废铜利用情况 万吨

项目	美国	德国	日本	西方
精铜产量	244.0	135.2	127.9	158.2
废旧铜再生量	32.1	37.6	8.7	168.0
废旧铜直接利用量	94.8	30.2	63.9	320.0

续表 14.7-8

项目	美国	德国	日本	西方
再生铜产量	126.9	67.8	72.6	488.0
再生铜/精铜量	52.1%	50.1%	56.8%	46.1%

我国铜矿资源不足，富矿少、贫矿多，含铜品位较低，每年都需要大量进口铜精矿、粗铜和废旧铜。随着国民经济的发展，和人民生活水平的提高，铜的消费增长较快。为弥补国内市场的铜不足，废旧铜的进口大幅增长。1998年废旧铜进口量达到95.7万吨，其中大约一半来自美国。1999年美国1号废铜价1 640～1 660美元/号，2号废铜价1 320美元/号。废铜市场时常受到价格起伏波动的影响。目前我国废杂铜的年利用量已超过70万吨，但进口渠道不稳定，对国内铜企业缺乏有效供给，国内废旧铜回收供销系统也有待于完善和改进。

8.2.2 废铜回收利用的意义

废旧铜具有良好的回收再生性能，回收利用废旧铜投资少，成本低，经济效益好，又有利于改善环境。因此，发展再生铜工业具有重要的社会意义。

1）节约矿产资源 从铜矿开采至获得1号电解铜，需要大量的铜矿资源。按硫化铜矿含铜品位0.5%计算，选冶回收率以96%计算，需要铜矿石208 t。目前铜矿资源日益减少，矿石品位越来越低，有的矿山已降至0.3%以下。节约铜矿资源更显得重要。回收利用废杂铜，可大量节约铜矿资源，相对延长矿产资源的使用期限。

2）节约投资成本 生产原生铜流程长，工序多，工艺复杂，投资多。相比之下，再生铜生产流程短，工艺简便得多，可以大量节省设备投资，降低生产成本。美国再生铜的生产投资，只为原生铜生产投资的35%～40%。

3）节约能量消耗 原生铜在生产过程中消耗能量较多，而再生铜消耗能量少得多。美国生产1 t再生铜的能耗，只相当于原生铜能耗的16.7%。当然，这要视废旧铜的来源而定。用废铜合金生产再生铜，可节省能耗50%，用废铜电缆生产再生铜，可节省能耗90%。

4）有利于环境保护 原生铜生产中排出的“三废”多，不治理就会污染环境，因此需要大量的“三废”治理费用。美国原生铜冶炼企业的“三废”治理的费用，只相当于原生铜企业相应费用的42%，因此，发展再生铜工业具有很大的优越性。

8.2.3 废铜再生技术

铜制品经使用报废后，经过各种回收渠道集中起来。其中铜加工厂产生的边角余料、新铜屑和不合格产品，这种废料成分稳定，不需经过加工就可入炉精炼生产不同牌号的黄铜或精铜，又称为直接利用法。

废旧电线、电缆、电机等是重要的废铜资源，采用机械剥落法除去橡胶、塑料外皮，经2～9级的切碎加工，切成1～30 mm的小段，用空气分级法分离除去外皮和纺织物，用磁性分离器分离除铁，可以获得较纯的铜，直接加入反射炉精炼成阳极铜。这种方法又称为一段法，适宜处理杂质含量少的紫杂铜和优质黄杂废铜。反射炉的产品为粗铜与青铜时，标准燃料消耗为230～320 kt/t（成品），金属烧损率为5%～6%。金属回收率不算高，但流程短，投资少，建厂快。

废杂铜的种类多，成分复杂，由各种不同的形状、大小、密度的物品组成，必须经分拣、归类，选用不同的再生工艺进行熔炼。一般处理黄杂铜和白杂铜时，采用鼓风炉熔得杂质含量较高的黑铜。再经反射炉精炼成阳极铜。或者将杂铜转炉，吹成次粗铜，再经反射炉精炼成阳极铜。经转炉吹得到的粗铜杂质含量较高，为与3#矿产粗铜相区别，称其为次粗铜。因为这两种方法都要经过两道工序，所以称为二段法。鼓风炉的铜回收率为98%，耗焦量180（炉料）。一般的废杂铜处理多采用二段法。

低质废杂铜的处理，多采用三段法。废杂铜先经鼓风炉还原熔炼成黑铜，黑铜经转炉吹炼成次粗铜，次粗铜再在反射炉中精炼成阳极铜，废杂铜经三道工序才能产出合格的阳极铜，所以称为三段法，三段法设备生产率高，粗铜品位高，综合利用好。产生的烟尘也容易处理。但设备多，投资大，过程复杂，除大型企业外，一般不采用此法。

最复杂的含铜废料是电子废料，来源于计算机和仪器上，印刷线路板，集成电路和其他导线、接点等，含有许多塑料、有机胶片和陶瓷等，难于处理。但因电子废料中含金量较高，增加了其回收的经济价值，一般用挤压机械拆卸，比重和电导法分类，用燃烧或热分离法实行塑料分离。过程复杂，整个系统必须密封，避免热分解出的毒气泄漏，最近试验成功把电子废料混入铜精矿重熔，在高温和过剩氧存在的情况下，塑料全被分解，陶瓷和玻璃纤维则转入渣中。这种方法利用了原有的排气系统，操作比较方便。

编写：聂祚仁（北京工业大学）

第 8 章　纳米及非晶材料

纳米技术是21世纪最有前途的新兴技术，同信息技术及生物技术一起构成了21世纪社会经济发展的三大支柱，亦是当今世界大国争夺的战略制高点，其发展的水平决定着一个国家在世界经济中的地位，广泛应用于信息、生物、医药、化工、航空航天、能源和国防等领域，具有巨大的市场潜力。纳米材料的优异性能取决于其独特的微观结构。纳米结构具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，因而显示出不同于常规材料的热、光、电、磁、催化和敏感等特性。鉴于纳米技术及纳米材料特别是金属纳米材料在未来科技中的重要地位及产业化的前景一片光明，目前世界上各国特别是发达国家非常重视金属纳米材料，从战略高度部署纳米技术研究，以提高未来10~20年在国际上的竞争能力。我国纳米技术和纳米材料始于20世纪80年代末。生产的纳米金属与合金的种类有：银、钯、铜、铁、钴、镍、铝、钽、银-铜合金、银-锡合金、铟-锡合金、铜-镍合金、镍-铝合金、镍-铁合金、镍-钴合金、等等。其中大部分是有色金属及其化合物。本章不可能对此进行详细的总结，仅对重要的纳米有色金属材料近年来取得的主要进展情况加以介绍。

1　纳米 Ag

金属Ag具有很稳定的物理和化学特性，被广泛应用在工业生产和科学技术研究领域。近年来，随着高新技术的发展，银纳米材料获得迅速发展，在电学、光学和催化等众多方面具有十分优异的性能，已广泛应用于陶瓷材料、环保材料和涂料等许多领域。纳米银粒子的制备分为物理法和化学法。化学法有溶胶凝胶法、电镀法、氧化还原法和真空蒸镀法等。物理法主要是真空蒸镀、溅射镀和离子镀等。

1.1　银纳米材料的性质

1.1.1　表面状态和稳定性

随着颗粒尺寸减小，表面原子数与总原子数之比（δ）迅速增大。如颗粒尺寸为30 nm时，$\delta = 10\%$；而当颗粒尺寸为5 nm时，$\delta = 50\%$。这使得表面原子配位不足，具有不饱和性，因而有很高的表面能与化学活性。从热力学观点来看，Ag或银合金纳米颗粒和晶体都是不稳定或亚稳定的。

1.1.2　热学性质

纳米颗粒材料熔点较实体材料明显降低，其熔点降低值ΔT可表示为：$\Delta T = 2\gamma T_{mb}/rdH_b$。这里$\Delta T = T_{mb} - T_{mn}$，$T_{mb}$为实体金属熔点，$T_{mn}$为纳米颗粒熔点，$\gamma$是固-液相表面张力，$d$是密度，$r$是颗粒半径，$H_b$为实体金属熔化热。显然，$r$值越小，$\Delta T$值越大，即熔点降低幅度越大。因此银纳米颗粒材料在373 K以下即开始熔化。

1.1.3　低温性质

银纳米颗粒在低温存在一种所谓的“库珀效应”（Kubo Effect)，即能级不连续性。粒径<10 nm的超细颗粒的电子数约10^4个，在基准能级与费米能级之间各状态的能量约1 K，因此费米能级的能量约相当于10^4 K。这就意味着由于能级的不连续性导致银纳米颗粒在低温（液氦温度）的磁化率、比热容和核磁弛豫等性能的反常性。

1.1.4　电学性能

银纳米粉体材料和银纳米块体材料显示不同的电学性能。将纳米银粉在150℃氢气中烧结30 min，其电阻率从30.5 $\mu\Omega\cdot$cm降低至16.8 $\mu\Omega\cdot$cm。采用普通银粉和纳米银粉通过黏结剂制作导电带，在运行过程中纳米银粉导电带保持低而稳定的电阻，而普通银粉导电带的电阻急剧升高，这归因于纳米银粉导电带上形成了具有优良表面状态的导电膜。对于银纳米晶块体材料，由于晶格畸变和晶界面积增大以及它们对电阻的贡献增大，使得其比电阻增大和电阻温度系数降低。纳米晶体尺寸越小，这种趋势越明显。

1.1.5　力学性能

银纳米晶块体材料的硬度高于粗颗粒银粉压实块体的硬度，基本上符合Hall-Patch关系。纳米晶体银合金中存在第二相，尤其是Ag-Cu合金中的沉淀相使硬度显著提高，且超过纳米晶体纯银材硬度2倍。以银纳米纤维（纤维直径<90 nm）作为强化相的Cu-Ag原位纳米纤维复合材料具有高强度（$\sigma_b >$ 1.5 GPa）和高电导率（>60%IACS）相结合的优良综合性能，这主要归因于银纳米纤维强化和界面强化机制。

1.1.6　光学性质

大量的研究结果表明，纳米Ag颗粒有着特殊的光学性质，具体表现为出现了特征等离子体吸收峰，其峰位随波长不同出现“红移”、“蓝移”现象。对不同粒径尺寸的纳米银粒子溶胶，通过测量其吸收光谱发现：粒径尺寸不同时，其吸收谱峰位置不同，且吸收峰的位置随粒子尺寸的增加而红移。图14.8-1为两种不同尺寸的纳米银胶的粒子（黄银胶平均尺寸为20 nm，灰银胶平均尺寸为50 nm）吸收光谱，可见，灰银胶吸收峰相对黄银胶吸收峰位置红移，红移量为45.6 nm。理论与实验都证明：纳米粒子吸收峰的位置与粒子粒径大小有关，粒径越大，吸收峰位置越偏红。

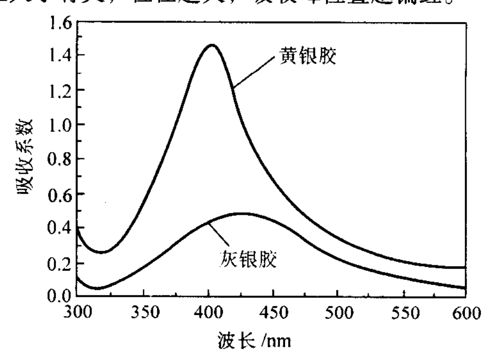


图 14.8-1　纳米银粒子的吸收光谱

1.1.7　光电效应

由纳米银粒子埋藏于半导体BaO或Cs_2O中的复合薄膜是光电发射介质。典型的Ag-BaO薄膜的能级结构示于图14.8-2，E_v为真空能级，E^-和E^+分别为BaO半导体导带底能级和价带顶能级。纳米银粒子周围有一等效势垒高度E_τ。Ag-Cs_2O亦有类似能级结构。只要光电子能量高于E_τ，光电子从银纳米粒子穿过BaO（或Cs_2O）层跃迁到真空，表现出多光子（三光子、四光子和五光子）光电效应，光电响应时间可达到fs（10^{-15} s），属超快时间响应的复合介质光电发射薄膜。Ag-Cs_2O复合薄膜的光电积分灵敏度高于Ag-BaO一个数量级。Cs_2O的激光功率阈值灵敏度为10^8 W/cm，是惟一可用于光脉冲宽度10 ps、波长1.06 μm激光脉冲的光电材料，它的缺点是不能暴露于大气，工作环境温度也较低，只能在高真空和<150℃环境工作。Ag-BaO薄膜光电子产额虽低于Ag-Cs_2O，但它可以暴露于大气并在真空中恢复光电发射，允许的工作环境温度更高。当激光波长为1.06 μm和

激光功率密度为 $10^7\sim10^8$ W/cm 时，单光脉冲宽度为 40 ps。

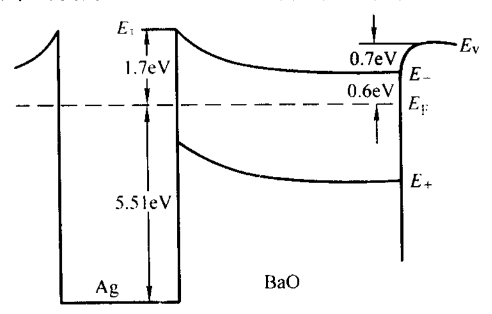


图 14.8-2 Ag-BaO 薄膜的能级结构

1.1.8 催化作用

实验表明，在 ZnO 纳米粒子的表面上沉积适量的贵金属 Ag 后，其催化活性大幅度提高。采用浸渍方法在 H2ZSM25 上产生纳米银颗粒，其大小随着银负载量的增加而增大。考察其在 CH_4 选择还原 NO 反应中的活性和选择性，发现银负载量质量分数高于 7% 时，NO 转化率显著提高。研究发现，在蚁酸存在下，TiO_2 和 Ag-TiO_2 光催化剂对还原 Se（Ⅵ）都有效。只是在使用没有被修饰的 TiO_2 光催化剂时，当 Se（Ⅵ）被完全还原到 Se 以后，进一步还原到以 H_2Se 形式存在的 Se^{2-}。而使用 Ag-TiO_2 时，Se（Ⅵ）被还原到 Se，同时生成 H_2Se，在 pH 值为 3.5 时还原速率最大。这说明用来修饰的纳米银极大加强了 Se 粒子的电子强度，并通过 Se 的自还原导致形成 H_2Se。

1.1.9 杀菌作用

银离子强烈杀菌，在所有金属中其杀菌活性名列第二（汞名列第一，但有毒，现已不用）。近年来的研究表明，银离子对 12 种革兰氏阴性菌、8 种革兰氏阳性菌、6 种霉菌均有强烈的杀灭作用。已经证明纳米银粒的抗菌性能远远大于传统的银离子杀菌剂。纳米银粒对致病的杆菌、球菌、丝菌的杀灭作用较硝酸银和磺胺嘧啶银强得多。纳米银粒抗菌剂目前主要用作抗菌织物，如抗菌纱布，用于治疗烧伤、烫伤，用作外科手术纱布。用于治疗烧伤时在 30 min 内可分裂可引起烧伤感染的各类细菌，其抗菌效果可持续 3 天。其控制烧伤感染的功能比现在临床使用的磺胺嘧啶银、诺氟沙星银要好得多。

1.2 银纳米材料的应用

纳米材料因具有很高的表面能和化学活性而显示出独特的热、电、光、声、磁、力学性能和催化性能，预示着这类材料具有广阔应用前景。

银纳米颗粒材料具有低的熔点，利用这一性质可实现银超细粉末的低温烧结。粒径分布在 40～80 nm 的纳米银粉可用作低温 He^3-He^4 稀释制冷装置的热交换器的绝热壁材料，它可以帮助降低温度，其范围从 10 mK 到 2 mK 或几乎接近亚 mK。这种应用的主要原因是由于其在低温的烧结现象和单位体积上大的表面积（40 m^2/cm^3）。

使用银纳米粉末可以制备具有优良表面状态和稳定电阻的导电带。若应用纳米银粉替代微米银粉制备导电胶，可以节约 50% Ag；可用很薄的导电胶涂层连接金属和陶瓷，涂层膜均匀平整。在微电子工业中，使用光刻技术所产生的最小线宽是几百个纳米，采用深紫外线光刻可能产生 100 nm 左右的最小线宽，电子束光刻可给出 10 nm 以上线宽。但是若以银原子簇原型长丝（直径约 1 nm）装配元件，则可大大提高分辨率和实现微型化。银原子簇材料还可以通过特殊的组装或剪裁以适应更广泛的应用，如在电子元件、计算元件和传感器中的应用等。利用银原子簇的分频和倍频散射特性，银原子簇可用做非线性光学介质。利用纳米银粒子/介孔 SiO_2 复合材料光吸收谱特性和呈现透明/不透明的可逆转变，可以发展为光开关材料。

据报道，美国一家公司生产的纳米银织物，商品名 ACTICOAT，其抗菌性能高于可溶性银离子，如硝酸银水溶液，也优于已问世 60 余年、在临床上使用效果良好、无抗药性的磺胺嘧啶银。用 ACTICOAT 作控制烧伤、烫伤感染的药物效果十分良好。该产品 2001 年的销售额约 3 000 多万美元。英国一家公司生产的 Colag8000 抗菌剂，用来治疗各类烧伤、各类致病菌引起的疾病效果颇佳。当前，胶态银、纳米银和银簇的研发工作十分活跃。纳米银粒的制备已走出实验室，产业化示范工程已告完成。

将纳米银粒吸着在 100～260 m^2/g 比表面的活性氧化铝上，用这种抗菌材料处理饮水、游泳池水、热水管水和工业循环水，可有效地杀灭致病细菌。当用含 Ag 2.0%（质量）的氧化铝处理饮水时，水中含 Ag^+ 为 0.01 mg/L，此时可将水中大肠杆菌杀灭至达到饮水要求，但水中氧含量要 > 1 mg/L。用 0.1～50 μg/L 胶态银活化饮水和矿化水，将水中细菌保持饮水标准，且水中含银量符合世界卫生组织饮水标准。

含有纳米级银粒的涂料在板材上可以有效杀死附着在板材表面上的多种病菌，且其杀菌有效性能可保持近 8 个月。与普通银粒相比，尺寸仅为数十纳米的银粒具有更强的生物化学活性。漆、颜料、珐琅等涂料中加入这种银粒，便可获得杀菌的特性，从而减少人们感染病菌的可能性。纳米磷酸锆载 Ag 抗菌剂在日用陶瓷釉中质量分数达到 2.0% 时，抗菌陶瓷餐具的抗菌率可达 99.9% 以上，对日用陶瓷的生产工艺和技术性能以及微观结构影响不大。

2 纳米 W 基材料

难熔金属钨合金具有一系列优异的物理力学性能，在国防军工、航空航天、电子信息、能源、冶金和机械加工工业等领域中具有十分广泛的用途，在国民经济中占有重要的地位。如 W-Ni-Fe 高密度合金用作集束弹、侵彻弹、易碎弹和穿甲弹等材料，有着越来越广阔的应用前景。W-Cu（Mo-Cu）材料具有好的导热性和导电性、小的热膨胀系数，可广泛用作电接触材料、微电子封装材料和热沉材料。WC-Co 硬质合金具有高的硬度强度和好的耐磨性，是一种仅次于金刚石的超硬材料，广泛用作切削加工工具，被称为现代工业的牙齿。纳米材料将赋予该类合金更加广泛的用途。如纳米 W-Cu 材料具有非常高的致密度（可达到近乎全致密）和高的导电导热率，该合金可广泛用作各种集成电路、可控硅等大功率微波器件的电子封装、热沉材料，在雷达和各种微电子应用中是一种很重要的电子材料。纳米 WC 硬质合金的最高抗弯强度可达 5 000 MPa，用于电子工业集成电路板的微型钻和计算机打印针，具有十分广阔的应用前景和市场需求。纳米钨基高密度合金的最高拉伸强度可达1 700 MPa，相当于传统钨基合金的 2 倍，是未来极为重要的关键军工新材料。

2.1 纳米钨合金

钨合金主要包括 W-Ni-Fe，W-Ni-Cu，W-Cu 等。采用纳米粉末制备的亚微或微米钨合金块体材料具有非常优越的潜在物理力学性能，用作高性能结构件和高性能电子、微电子等功能材料方面都将具有很大的潜在优势，可以更好地满足高性能新型材料的要求。

在纳米钨合金材料的制备中，纳米粉末的制备还只是在成功的道路上迈出第一步。如何充分发挥纳米粉末的优势，关键还在于烧结全致密化的同时，保持原始晶粒的纳米结

构，从而获得纳米晶钨合金材料。因此，纳米钨合金粉末的强化烧结将是从事这方面研究的科学工作者们的重点研究方向。纳米 W 粉末已经表现出良好的烧结特性，如图 14.8-3 和图 14.8-4 所示。

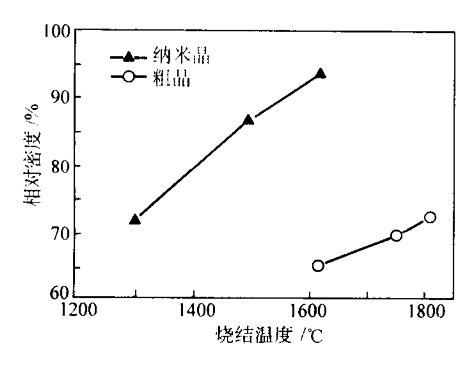


图 14.8-3　W 粉末在不同温度下真空烧结块体材料致密度

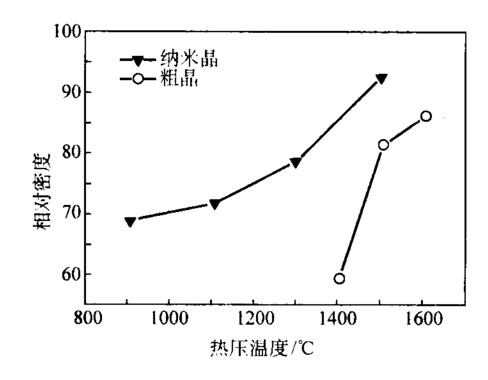


图 14.8-4　W 粉末在不同温度下真空热压烧结块体材料致密度

2.2　纳米 W-Cu 合金

钨铜复合材料是由互不相溶的钨、铜两相均匀混合形成的假合金（pseudo-alloy），它兼有钨、铜材料的本征物理性能，可灵活准确地设计其成分和性能。该材料具有高的密度、良好的导热性和导电性、小的热膨胀系数，因而可广泛用作电接触材料、电子封装和热沉材料。随着微电子信息技术的发展，在大规模集成电路和大功率微波器件中，W-Cu 复合材料用作基片、连接件和散热元件等电子封装材料和热沉材料具有更广泛的用途。应用于微电子技术的钨铜材料，要求具有很高的性能：致密度高，漏气率低，导电、导热性能优良，散热性良好。但是，众所周知，W 和 Cu 两者的熔点相差太大，两种金属元素互不相溶。通常情况下，采用粉末冶金方法制备该材料在烧结时易于产生膨胀，难以烧结致密，最高密度一般仅为 92% ~ 95%，并且导电、导热性能低，漏气率高，难以满足现代微电子工业的要求。纳米材料由于具有一系列传统材料无法比拟的性能，如可以增大固溶度，可以使 W、Cu 等互不相溶的两种金属元素固溶，大大提高烧结活性，降低烧结温度和提高烧结致密度，可获得高质量 W-Cu 材料。

W-Cu 复合材料还在国防工业中发挥着很重要的作用。如在军事上利用 W-Cu 复合材料的耐热性、高导电性和抗电弧、抗摩擦等性能作为电磁炮的导轨材料，又如利用该复合材料的高密度和机械强度用作破甲弹的破甲药性罩，从而大大提高了破甲弹的破甲能力。此外，由于 W-Cu 还具有很好的抗燃气耐腐蚀性能，在火箭发动机上作为喷嘴鼻锥也得到了应用。由此可见，采用纳米技术制备高性能 W-Cu 复合材料将是关系到国计民生的一种非常重要的军民两用材料，该材料可望具有很好的市场发展前景，将是未来 21 世纪最热门的研究之一。

通过高能球磨将金属钨粉和铜粉混合进行长时间研磨，可以制得高均匀分布的超细钨铜复合粉末。它们具有极均匀的纳米尺寸的钨相和铜相结晶组织。含铜 30%（质量分数）的钨铜混合粉球磨 50 h 后，可得到 20 ~ 30 nm 的钨相，将此纳米粉成形并在较低温度下烧结，可得到相对密度 98%，组织均匀的钨铜复合材料。

2.3　纳米钨铜复合材料的应用

W-Cu 合金的典型应用见表 14.8-1。

表 14.8-1　钨铜复合材料的典型应用

典型应用	主要性能特点
电触头、电极主要材料	高导电铜和强抗弧蚀钨的良好结合
CPU、IC、固态微波管、无线电通讯等装置用气密性封装的热沉基片	低膨胀系数钨和高导电铜的良好结合
超高压电触头材料、喷管喉衬、电子束靶及面向等离子体的偏滤器材料	高导热铜和高温强度钨的良好结合

2.3.1　电触头和电加工

电触头，特别是高压及超高压开关电器的触头仍是钨铜复合材料的主要用途，但是，随着开关电器向更高电压、更高容量发展，对钨铜材料的技术要求也不断提高，从而需要开发新的钨铜复合材料和新的制取工艺。真空开关电器的出现，开发和应用了真空用钨铜复合材料，成为钨铜材料重要的应用新领域。这类电器要求真空下使用，品种规格多，使用条件也不相同，因此，除了要求符合真空条件外，还需开发适合不同用途的钨铜类复合材料。各种先进的电加工技术的发展，成为高耐热、高导电导热和抗电弧烧蚀的钨铜材料的另一个重要应用领域。它对钨铜材料的要求，一是组织尽可能均匀致密，性能稳定；二是品种、规格繁多，以处理加工各种条件和形状的工件。

2.3.2　微电子技术应用

近年来，由于钨铜复合材料优异的热、电性能，在大规模集成电路和大功率微波器件中应用钨铜材料作为基片、嵌块、连接件和散热元件得到了迅速发展。它的高导热及耐热性大大提高了微电子器件的使用功率，使器件小型化；它合适的热膨胀系数可以与微电子器件中硅片、砷化镓等半导体材料及管用陶瓷材料很好匹配连结，避免热应力所引起的热疲劳破坏。但是，作为微电子技术应用的钨铜材料，要求它很高的质量和性能，包括高密度、高结构均匀性和高的热、电性能等，是与常规使用的电接触钨铜材料具有完全不同的高质量要求，因此，钨铜复合材料的制取工艺必须要有一个新的飞跃。

2.3.3　军工用钨铜复合材料

钨铜复合材料作为各种导弹的喉衬、燃气舵和鼻锥等耐高温部件的应用已获得成功并投入生产，它主要利用钨的耐高温和铜在高温下挥发形成的发汗冷却作用，从而保证了它在极高温度下的使用。

钨铜复合材料在军事上的一些新的用途也正在研究发展。如电磁炮的导轨材料，它应用钨铜材料的耐热性、高导电性和抗电弧、抗摩擦等性能；破甲弹的药罩，它利用钨铜材料高的密度和机械强度，从而大大提高破甲弹的破甲威力。

2.3.4　其他

根据钨铜复合材料的各项特性，各种新的可能应用还正在不断地研究和开发中，如它可以作为重载荷滑动摩擦轴套的加强筋；用作高速旋转和运动的固体密封件；各种仪器仪

表中要求无磁、低膨胀，高弹性模量，防辐射屏蔽等特殊要求的零部件；正在发展中的实验聚合反应堆，它还被研究选为承受和传递大热流的装置材料，其他诸如激光器、通讯设备、办公设备以至体育和运动器件也都可以找到钨铜复合材料的用途。

2.4　纳米硬质合金

硬质合金是一种或多种高硬度、高模量的碳化物（通常是WC 和 TiC 等）与过渡族的金属或其合金（通常是 Fe、Co、Ni 等）组成的复合材料具有高硬度、耐磨性、红硬性，又具有较高的强韧性。作为一种重要的刀具材料和模具材料，对工业的发展和社会的进步有着举足轻重的作用。我国是硬质合金生产大国，但其产品平均售价比国外发达国家约低 1~2 倍，大部分产品仍属于低技术含量和低附加值的初级产品。纳米晶硬质合金材料具有优异的力学性能（高硬度、高耐磨性和高韧性），是目前国内外材料研究和开发的热点之一，也是硬质合金工业发展的重要方向。研究发现，硬质合金中，在钴相含量不变的情况下，当 WC 晶粒降到微米以下时，硬质合金的硬度和强度同时提高，而且这一提高的幅度随着晶粒度进一步减小而更加明显。当显微结构的尺寸减小到 5 nm 时，合金的性能会发生突变，这为解决硬质合金硬度和强度之间的矛盾提供了一种有效途径。纳米级硬质合金的出现是硬质合金领域中的一场革命，由于这种合金具有纳米级的显微结构，因此具有极高的硬度和韧性，从而实现了过去难以达到的力学性能。例如，Co 含量在 10% 以下的纳米合金的耐磨性是普通合金的 3~10 倍，10%~20% Co 的高钴合金，用于电子工业集成电路板的微型钻，其寿命超过高速钢的 50 倍。因此，充分利用好我国的钨矿和稀土矿资源，研究和开发纳米稀土硬质合金粉末材料，对提高我国硬质合金工业生产技术水平，开发高质量高附加值的深加工硬质合金产品，具有十分重要的意义。

在难加工金属材料，如航空材料中的高温合金的加工、电子工业中印刷电路板（玻璃纤维增强的热固性塑料）的钻孔、木材以及复合地板的加工、点阵打印机的针头、玻璃的精密切割、纺织品切割等都需要强度和硬度更高的超细晶粒或纳米晶粒硬质合金刀具完成。20 世纪 80 年代中后期各国先后开发出超细晶粒硬质合金，如日本住友公司的 AF1，德国维迪阿公司的 THM2F、THR2F，德国的赫尔特公司的 KMF，前苏联的 XTM 等牌号。纳米硬质合金是各国正在致力研究的热点。随着世界进入电子时代以及各种难加工材料的问世，纳米硬质合金的需求量愈来愈大，迄今为止世界上已有 90 多个纳米硬质合金牌号。

纳米 WC-Co 硬质合金，因其特殊的耐磨蚀、高硬度，以及优异的断裂韧性和抗压强度被广泛应用于现代科技各个领域，已被制成加工集成电路板的微型钻头、点阵打印机打印针头、整体孔加工刀具、木工工具、精密模具、牙钻、难加工材料刀具等。其主要应用概括为以下几个方面。

1）金属加工　当初，亚微细 WC 硬质合金的开发是为了解决高温合金等难加工材料的切削加工的需要，现代纳米 WC 硬质合金在强度和韧性方面优于亚微细合金，因而更适用于高温合金、钛合金、不锈钢、各种喷涂（焊）材料、淬火钢、冷硬铸铁等的加工。纳米 WC 硬质合金突破了普通硬质合金的抗弯强度远比高速钢低这个局限，其应用已延伸到高速钢占统治地位的领域。如图 14.8-5 所示，纳米晶硬质合金的高硬度与高韧性的组合，使得它的使用寿命得以大幅度提高，在相同的切削刃 $X = 75°$，切速 $V_c = 18$ m/min，切深 $C_p = 110$ mm，走刀量 $L = 0.1$ mm，切削同一硬度（肖氏硬度 86）的冷硬铸铁时，纳米晶硬质合金的寿命比标准晶有非常大的提高。

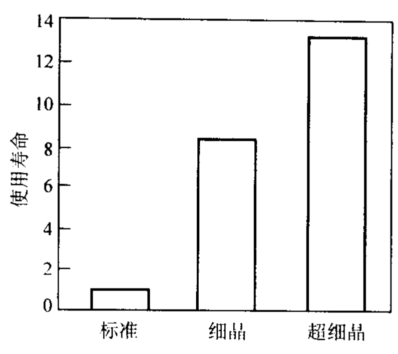


图 14.8-5　不同晶粒度的硬质合金刀具寿命

2）电子工业　电子工业产品的发展趋势是小型化、集成化、精密化。集成电路板材质是环氧树脂黏结玻璃纤维或玻璃纤维增强的塑料。这就要求微型钻头有很高的硬度和耐磨性；而钻头直径很小（一般 0.2~0.3 mm，甚至 0.05 mm）、易折断，还要求钻头有高的强度和韧性；并且钻孔需要正确的孔位精度，又要求钻头有高的刚度（弹性模量），这些要求相互矛盾。致使普通硬质合金以及亚微细晶粒硬质合金钻头都难以满足的这些要求，只有用晶粒度小于 0.5 μm 的纳米晶粒硬质合金才行。美国 RTW 公司用（商品名称为 Nanocarb）纳米 WC/Co 复合粉制造加工印刷电路板的钻头，与标准型硬质合金钻孔对比，在同样钻孔 500 h 后，标准型钻头磨损 0.001 7 mm，而 Nanocarb 钻头仅磨损 0.000 9 mm。又如点阵打印针，其直径仅有 0.2~0.35 mm；加工集成电路引线的框架用的多工位跳步模，冲头厚度 ≤0.2 mm，误差仅为 0.002 mm；另外还有印刷电路板引线切头用的圆片切刀，以及精密的小模具等，都要求使用纳米晶粒 WC 硬质合金来制作以实现其功能。用纳米结构的 WC/Co 粉末制取的钻头，在用于加工印刷电路板方面，其切削刃的耐磨性能是普通微钻硬质合金钻头的 2~3 倍。

3）木材加工　早在 20 世纪 50 年代，硬质合金镶尖工具就被用于木材加工行业。而今，各种材质的板材的出现，对加工精度和外观的要求大大提高，高速切割时的离心力、切削力使普通硬质合金难以满足加工要求，于是纳米晶粒 WC 硬质合金有了用武之地。

4）医学应用　医用牙钻是精细仪器，其切口必须锋利，而且要求具有很好的耐磨性和韧性，超细晶粒 WC 硬质合金以其高强度、高韧性和耐磨性在这一领域得到广泛的应用。

5）其他应用　纳米晶粒 WC 硬质合金由于其晶粒细小，作刀具可以磨出精度极高、锋利的切削刃和刀尖圆弧半径；因其高强度就可用于制作大前角、小进给量和小吃刀量的精细刀具，如小直径立铣刀、小铰刀等；因其高弹性模量、抗摩擦磨损性能。可用于制作高精度模具、冲头等；另外还可用于制作高耐磨、耐冲蚀工具，如高压喷嘴、阀门、高压枪、玻璃刀、纺织品切刀以及磁带、录相带切刀等等。另外科学家们还正在研制圆形刀具、凿岩刀具以及纳米 WC-Co 基增强复合材料等。因此开发纳米 WC 硬质合金和寻求更为广阔的应用领域成为发展的热点，而制备的关键技术在于纳米原料粉末的制备及随后的烧结过程。减小粒径是提高 WC-Co 硬质合金性能（强度、硬度和抗磨性等）的有效途径，因此研制纳米晶硬质合金是下阶段研究者的开发重点，它将大大拓宽 WC-Co 硬质合金的应用领域，并因此带动各种精密仪器、模具、刀具及电子通信技术的飞速发展。研制纳米晶或纳米结构的 WC-Co 硬质合金的关键是探索新型的制粉和烧结工艺，尤其是在抑制晶粒长大方面的研究，通过精简工艺，降低烧结温度来进一步降低成本，实现纳米 WC-Co 硬质合金的产业化。

3　纳米 Ti（或 TiO_2）

我国是钛资源最丰富的国家，目前世界已探明的钛资源储量为44.1亿吨（以 TiO_2 计），我国的储量达8.4亿吨，占世界总储量的19%（不包括近来发现的），全国20个省区有钛矿矿床142个左右。特别引人注目的是，最近我国河南南召－泌阳境内发现一处世界级特大金红石矿藏，储量达5 000万吨以上。金红石品位 TiO_2 在2%～4%，相当于500个大型金红石矿床的规模。这一发现对我国来说，具有重要的战略意义，它将会为我国发展钛白粉及纳米 TiO_2 高新技术工业提供更有利的条件。

纳米二氧化钛问世于20世纪80年代，粒径多为10～50 nm，由于粒子较细，其吸收紫外射线的能力比普通的 TiO_2 强得多，同时，纳米二氧化钛以它独特的光学催化性能及其电磁性能使其在催化剂、紫外射线吸收剂、气敏传感器、光电池等众多领域具有广泛的应用前景，还有那独特的超亲水性和斥水性，使其在日常生活及国防工业中也有独特的应用。纳米二氧化钛作为功能性材料及其技术已渗透到人类生活和生产的许多领域，使得许多传统的卫生、保健、日常生活产品得到改进，应用于防紫外射线、抗菌除毒，使人类生活水平得以提高。目前纳米 TiO_2 已在国防、农业、工业、医药、医疗、卫生、石油、化工、纺织、环境、建筑行业等众多领域显示出诱人的应用前景，成为联系宏观到微观物质世界的重要桥梁，特别是在环境保护与治理方面的应用已经呈现欣欣向荣的景象。

3.1　光催化性及应用

光催化降解是一门新型的、并正在发展的科学技术。目前光催化降解领域多为N型半导体材料，如 TiO_2、ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、WO_3、CdS等。其中 TiO_2 以其活性高、热稳定性好、持续性长、价格便宜、对人体无害等特点，已成为最受重视的一种光催化材料。纳米颗粒具有高的表面积和表面键态、电子态与颗粒内部不同、表面原子不全相等，使得表面的活性位置增加，使纳米颗粒具备了作为催化剂的先决条件。有人预计，纳米颗粒催化剂将成为本世纪的主要角色。纳米 TiO_2 活性高、耐热性和耐腐蚀性良好，可作为性能优良的催化剂、催化剂载体和吸附剂。纳米 TiO_2 由于它特殊的电子结构，因而能完全或部分分解各类有机物，使其最终生成 CO_2 和 H_2O，纳米 TiO_2 表面高活性的电子e具有很强还原能力，可以还原去除水体中的一些有害金属离子。现在已经证明纳米 TiO_2 处理有毒有机化合物达80多种。

1）污水处理　利用纳米 TiO_2 的光催化性质来处理废水和改善环境，是一种行之有效的方法。由于纳米 TiO_2 光照时产生的电子－空穴具有强的氧化和还原的能力，能氧化一些有毒的有机、无机物质，降解大多数有机物质，最终生成无毒、无味的 CO_2、H_2O 及一些简单的无机物质。对水中34种有机污染物的研究表明，纳米 TiO_2 的光催化氧化法，可将水中的烃类、卤代物、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂等很快地完全氧化为 CO_2 和 H_2O 等无害物质。纺织印染工业和照相工业的污染，大多数是有毒的，并且难以生物降解，近年来已证明可用纳米 TiO_2 光催化降解。还有工业有毒溶剂，如化学杀虫剂、木材防腐剂、染料等，如卤代烃、有机酸类、烃类、酚类、表面活性剂等也都可以利用纳米 TiO_2 光催化降解。

2）空气净化　目前有害气体的净化日益受到人们的重视，TiO_2 催化降解技术为这一问题的解决提供了良好而有效的途径。环境有害气体大致可分为两个方面：室内有害气体和大气污染气体。①室内有害气体，主要有装饰材料等放出的甲醛及生活环境中产生的甲硫醇、硫化氢、氨气等，利用 TiO_2 光催化作用，将吸附于其表面的这些物质分解、氧化，从而使这些物质降低或除出。研究表明，在居室、办公室窗玻璃、陶瓷等建材表面涂敷 TiO_2 光催化薄膜或在房间内安放 TiO_2 光催化设备，均可有效地降解这些物质，净化室内空气；②大气污染，主要由汽车尾气等带来的氮氧化物和工业废气等带硫、氧化物，利用纳米 TiO_2 光催化作用可将这些气体氧化，形成蒸气压低的硝酸或硫酸，这些硝酸或硫酸可在降雨过程中除去，而且雨水经过大气粉尘的中和几乎无酸性，从而达到净化空气的目的。日本通用汽车公司研究过纳米 TiO_2 从模拟汽车废气（含 H_2S）除去硫的能力，在500℃经7 h后从模拟汽车废气中除去的总硫量，比所有供试验的常规 TiO_2 除去的量大5倍。更重要的是在暴露7 h后，纳米 TiO_2 除出硫的速度仍能相当高。现已证明，TiO_2 至少可以经历12次的反复使用，而保持光分解效率基本不变，连续580 min光照下保持其光活性，实际应用前景广阔。

3）抗菌除毒　TiO_2 经光照射后，对环境的微生物具有抑制或杀灭作用。在家居环境中存在各种有害微生物，对人类健康影响很大，纳米级的 TiO_2 微粒表面，经光（近紫外波段）的照射后，具有较强的氧化能力，因而可以降解难以分解的有害有机物质，可杀灭细菌及癌细胞。最近还发现 TiO_2 经弱光源（如室内阳光，日光灯）照射后也能激发起 TiO_2 表面的催化氧化反应。对光催化氧化技术的研究、开发、推广与应用被称为“光洁净的革命”。TiO_2 的光催化反应，是通过分解不良气味的物质从而去除臭味，通过吸收和氧化 NO_x 和 SO_x 保护环境，因此它具有过滤空气的功能，适用于家用空气净化器和空调器领域。

实验已证明，TiO_2 具有分解病原菌、毒素的作用。如在玻璃上涂一层 TiO_2，光照射3 h，能达到杀灭大肠菌的效果，光照射4 h，毒素的含量控制在5%以下。近年来，纳米 TiO_2 的抗菌性能不断被人们开发和利用，随着抗菌荧光灯、抗菌纤维、抗菌建材、抗菌涂料和抗菌陶瓷卫生用品相继出现，纳米 TiO_2 的抗菌性能将会得到更加广泛的应用。

4）添加剂　在合成纤维中添加纳米 TiO_2，经抽丝、纺布可制成杀菌、防霉、除臭、抗静电和抗紫外射线辐射的内衣和服装，可用于制造抗菌内衣用品及作为紫外射线照射强烈地区的着装。又由于纳米 TiO_2 能大量吸收紫外射线，可使合成纤维的抗老化性增强，用此类纤维制成的服装和用品能防治和治疗皮肤病。

5）化妆品　紫外射线中的UVA（320～400 nm）、UVB（280～320 nm）对皮肤穿透力强，如果紫外射线照射过量，容易引起皮肤癌或急性皮炎（日光晒斑）。目前防晒剂种类很多，市场供应的多为有机物，而纳米 TiO_2 为无机成分，无毒、无味，并且自身为白色，可以简单地加以着色，以其对UVA、UVB的强吸收性而逐渐成为世界防晒化妆品的重要一员。纳米 TiO_2 被广泛应用于防晒霜、粉底霜、口红和防晒摩丝上，突破了膏、霜、蜜水等传统防晒品的形式，广泛用于洗发、洗浴等基础化妆品中。据预测，在化妆品方面，日本每年作为防晒剂用于化妆品的原料就需求纳米 TiO_2 1 000 t，粒径以30～50 nm为佳，金红石型优于锐钛型。

6）防污自洁　镀有纳米 TiO_2 薄膜的表面具有高度的自洁效应，一旦这些表面被油污等污染，因其表面具有超亲水性，污物不易在表面附着。阳光中的紫外线维持纳米 TiO_2 薄膜表面的亲水特性，从而使其表面具有长期的防污自洁效应。由于纳米 TiO_2 具有光催化作用和超亲水特性，将其应用于玻璃、陶瓷等建筑材料时，利用太阳光、荧光灯中含有

的紫外光作激发源，不仅使建设器材表面具有净化空气、杀菌除臭、防污等环保功能，而且使建筑物的清洗、保洁费大量节省。

7）表面防雾和防露　建筑物的窗玻璃、运输工具的窗玻璃、挡风玻璃及后视镜、浴室镜子、眼睛片、测量仪器的玻璃罩等物品，若在其表面涂敷一层 TiO_2 薄膜时，即使空气中的水汽凝结，冷凝水也不会形成单个水滴，而是扩散成均匀的水膜。淋上水或有水沫时，表面附着的水滴迅速形成均匀的水膜，不会形成影响视线的分散水滴，表面可维持高度透明性，可确保能见度及视野。

8）涂料上的应用　球状 TiO_2 对于波长为 0.3 μm 的紫外光，最佳粒径为 0.05 μm，而对于波长为 0.04 μm 的紫外射线，最佳粒径为 0.12 μm，利用这一特性，纳米 TiO_2 加入到涂料中作为紫外线吸收剂，可防止物质分子链因紫外光长期照射而导致链的裂解，因此纳米 TiO_2 加入到环氧树脂涂料中，可以弥补其耐候性差的缺点。在各类涂料中添加复合纳米材料，如 TiO_2，可以制造出杀菌、防污、除臭、自洁的抗菌防污涂料，广泛应用于医院和家庭的内墙涂饰；可以制成防紫外射线的涂料，用于涂覆隐形飞机、隐形军舰等国防工业领域及其他需要电磁波屏蔽的场所。

纳米 TiO_2 作为新型无机效应颜料，是无机纳米粒子应用于涂料行业一个很成功的例子。日本 TaycaCorp 开发出超细 TiO_2，1989 年美国用它配制成随角异色汽车面漆获得成功后，名声大振，各大涂料公司纷纷围绕纳米 TiO_2 开发效应涂料，BASF 公司开发了多种纳米 TiO_2 金属闪光面漆。

9）在建材上的应用　由于 TiO_2 的活性而产生活性氧，将 TiO_2 涂覆在混凝土、钢板、玻璃、砖等极易被氧化分解的材料上，利用活性氧可以对环境污染物氧化氮（NO_x）和二氧化硫进行氧化，配合雨水而使其转化为 HNO_3 和 H_2SO_4 而除去，从而改善环境状况。在石英球上制成 TiO_2 薄膜，用水银灯照射，测定了 15×10^{-6}、16×10^{-6}、$110\times10^{-6}NO_x$ 的去除率。在表面，高浓度的 NO_x 去除率为 20% ~ 40%，而 $15\times10^{-6}NO_x$ 去除率为 90%，这样的浓度相当于大气中的 NO_x 的浓度。

10）在纺织方面　太阳能对人体有伤害的紫外线主要在 300 ~ 400 nm 波段。研究表明，纳米 TiO_2 在这个波有吸收紫外线的特征。如果将少量纳米微粒添加到活性纤维中，就会产生紫外线吸收现象，从而有效保护人体避免受紫外线的损伤。化学纤维的衣服和地毯，由于静电摩擦会产生放电效应，同时容易吸附灰尘，如果在化学纤维中加入少量的纳米 TiO_2 微粒，如 0.1% ~ 0.5% 的量掺入纤维或树脂中，就会产生良好的静电屏蔽性能，大大降低静电效应。人体释放的红外线大致在 4 ~ 16 nm 的中红外线波段，在战场上如果不对这一波段的红外线进行屏蔽，就很容易被非常灵敏的中红外探测器所发现，尤其在夜间将会受到威胁。因此研制具有对人体红外线进行屏蔽的衣服是很必要的。纳米 TiO_2 和 Fe_2O_3 的复合粉与高分子纤维结合，对中红外线波段有很强的吸收能力。还有一些化学纤维不耐日晒，否则会发生分子链的降解，如果在制造过程中加入少量的纳米 TiO_2，即可防止分子链的降解，从而达到防日晒和耐老化的效果。

11）汽车工业　BASF 的 SolPanush 是将纳米 TiO_2 用到金属色轿车面漆的首创者，1985 年申请专利，1987 年由 Ford 公司在金属闪光轿车面漆中首先使用，纳米 TiO_2 与铝粉一起在浅色金属面漆中使用，也常常再加云母珠光粉，其在配方中的最大用量不超过颜料总量的 35%。这种面漆涂在汽车上会达到一种十分雅致精美的艺术效果。目前，世界上已有 Ford、Chrysler、Toyota、Mazda 等著名的汽车制造公司使用含纳米 TiO_2 的金属轿车面漆。

3.2 奇异的功能和应用

1）本多-藤屿效应　专家指出，纳米 TiO_2 作为电子领域的原材料，是近年来新发现和研究的成果，而它作为一种能转化为高性能材料的中间体，则可能会导致一场应用技术方面的革命。TiO_2 单晶和另一 Pt 电极，在光照射下，可将水电解为 O_2 和 H_2 的现象被称为“本多-藤屿效应”。

TiO_2 作为一种金属氧化物，它的禁带宽很大，和 3eV n 型半导体材料相似。该材料作为光电池催化材料用于太阳能电池，由于表面电子结构和晶体结构发生了变化，发现超细的 TiO_2 有许多前所未有的特性。如 TiO_2 半导体光催化反应来转换太阳能，使水分解的研究、有机合成、贵金属回收、对水和空气中有机污染物 NO_x 等有害物质进行光催化、氧化分解来净化水和空气方面的研究，已取得了很大的进展，在日本已应用在许多与生活有关的方面。也有报道利用 TiO_2 光催化由 CO_2 和水合成甲醇。

2）有用的超亲水性能　TiO_2 表面具有超亲水性能，在玻璃、瓷砖、铝合金等建材表面涂抹纳米 TiO_2 处理后，可使表面具有防污、易洗、易干的自洁功能。TiO_2 的超亲水性能使它具有化学吸附水的作用，因此它具有防雾、防水、防污等多种功能。它可用于防雾膜、超亲水涂料、防雾玻璃等。

在通常情况下，纳米 TiO_2 涂料膜表面与水有较大的接触角，但经紫外射线照射后，与水的接触角减小到 5°以下，甚至可达到 0°，即水滴完全浸润在 TiO_2 表面，显示非常强的亲水性能。正常条件下，油性液体如乙二醇、十六烷、三油酸甘油酯等，与纳米 TiO_2 有较大的接触角，经紫外射线照射后，这些液体也会完全浸润在玻璃膜表面。即经紫外射线照射后，纳米 TiO_2 表面具有水油两亲和性，属于“超双亲性界面材料”。采用这种材料处理玻璃、农用薄膜、瓷砖，具有自洁、防雾效果。这种亲水性状态在停止光照射后仍然能保持几小时到 7 d，然后缓慢恢复到光照射前的疏水状态，再加紫外射线照射后，又恢复到亲水性。当蓄水性物质在停止紫外射线照射后，即使在 1 个月后仍然保持 10°以下的接触角。利用这种效应制造的超亲水膜（如 SiO_2+TiO_2）用于汽车车侧反光镜，使镜面不结雾，保持后视镜清晰可见；如用在汽车挡风玻璃上，可不必再安装刮水器。

将纳米 TiO_2 的超亲水性效应用于热交换器的辐射翼片上，可以防止由于热交换介质的流体通道发生冷凝物的堵塞，从而提高热交换效率。若其使用于人造血管，则可以防止血栓的形成。

3）纳米 TiO_2 表面的超斥水性　一般斥水材料如氟树脂表面与水的接触角约为 110°，而加入纳米 TiO_2 后，其表面与水的接触角可达 160°，显示出超斥水性。利用此特性，可以使其表面具有防水滴、防污、防雪等特性。结合纳米 TiO_2 表面的超亲水性和超斥水性，在不同波长和时间的紫外光照射下，可实现纳米 TiO_2 表面超斥水性和超亲水性间的相互转化，此特性在印刷工业具有广阔的应用前景。

4）紫外射线阻断功能　TiO_2 目前被广泛用于作紫外射线阻断剂。最近韩国采用均一沉淀法，在常温下，将 $TiCl_4$ 水溶液进行沉淀的同时，从中合成出毫米大小的均质 TiO_2，这种 TiO_2 粉末被广泛应用作电子、陶瓷元件、光介子，氧化物半导体等，并广泛应用于消除放射性废物和环境污染物，以及回收贵金属和作为紫外射线的阻断剂。另外，利用这种性能可以用作防晒剂，市场前景很大。

5）气敏性能　TiO_2 可以作为多种传感器材料。它不仅是很好的湿敏和压敏材料，而且还可以用于多种气体的检

测，如H_2、O_2、CO等气体。特别是由于TiO_2具有较强的抗铅能力，可用于测量汽车发动机空燃比的氧传感器。既控制和减少汽车尾气中的CO和NO_x的污染，提高汽车发动机的效率，又避免了ZrO_2等氧传感器结构复杂，贵金属催化剂易受铅毒害的缺点。近年来纳米技术的迅速发展，为TiO_2的发展应用提供了更广阔的前景。纳米材料因其小尺寸效应、表面效应、量子效应等表现出与常规材料不同的优异特性。由于TiO_2纳米粒径小，比表面积大，相对气体阻抗变化大等优点，提高了TiO_2气体传感器的灵敏度，降低了使用温度，扩大了检测范围，改善了气体传感器的性能。

4 纳米 Cu

铜是一种重要的金属，铜及其合金的应用范围仅次于钢铁，在有色金属中，铜的产量和耗用量仅次于铝，居第二位。具有优良的导电性，其导电性仅次于银而位居第二，但其价格却远比银低廉，因此电子工业中大量使用铜作为优良的导体。当铜粉的粒度、大小不同时就会表现出不同的性质，有着不同的用途。例如，超细铜粉就具有电导率较低、吸光性增强、在空气中不稳定、易被氧化等特殊性质。微米级铜粉被广泛应用于导电涂料、电极材料、催化剂等领域；纳米级铜粉在制作高级润滑油、导电极、高效催化剂等方面有广阔的应用前景。纳米铜粉的研制是一项可能带来铜及其合金革命性变化的关键技术，具有重要的理论意义和实用价值。纳米铜的主要制备方法有：气相蒸发法、等离子体法、机械化学法、Y射线辐照-水热结晶联合法、水合肼化学还原法和硼氢化钾（KBH4）化学还原法等。

利用电解沉积技术制备出高纯度、高致密度的块状纳米Cu样品。经室温冷轧，延伸率可高达5 100%，且冷轧过程中无加工硬化效应产生。纳米金属Cu的室温超塑延展性意味着今后材料纳米化后加工工艺过程可大大简化，这将对材料的超细加工、电子器件和微型机械的制造等具有重要的价值。纳米金属材料的超塑变形而引发的材料加工领域的革新对现代工业发展将会注入新的活力，并对纳米材料的实际应用有积极的推动作用。微观结构分析表明纳米晶体Cu的变形机制是由晶界运动来控制而非普通粗晶体材料的位错运动机制。这一发现有力地证明了纳米晶体材料具有与普通多晶材料完全不同的力学行为，为深入理解纳米材料的结构性能关系及拓展纳米材料的工业应用开辟了新路。

纳米CuO因不寻常的电、磁、催化特性，使其在超导材料、热电材料和传感材料等方面也具有很大的应用潜能。CuO因能非常有效地催化CO和有机气体氧化成CO_2，可用它作为其它材料（如SnO_2）制成的传感器的包覆膜材料，以改进传感器的选择性，提高传感器对CO等气体的灵敏度。研究结果表明，在传感器外包覆5～30 nm的CuO膜可大大提高传感器对CO等气体的选择性。

1）纳米Cu催化剂　纳米Cu粒子催化乙炔聚合取得了满意的效果，其机理是：当乙炔气流经纳米Cu表面时易发生化学吸附，导致乙炔分子的价键力发生变化，π键能降低，引起分子变形并在纳米Cu粒子表面产生自由基，这些自由基可进一步与乙炔分子发生反应。红外表征结果表明，聚合产物的结构中存在$(CH_2)_m$ $(m>5)$基团。这可能是吸附在纳米Cu粒子表面的氢与乙炔发生反应的结果，电镜等测试分析结果表明，聚合产物中包含有纳米Cu粒子；聚合产物的红外光谱中未发现有—CH_3基团的振动谱带，因此推测，纳米Cu粒子可能与聚合产物链接在一起，纳米Cu粒子可能位于纤维的一端或两端，故反应终止时可能是歧化终止和偶合终止同时起作用。

作为制造导电纳米纤维［Nano－F］的催化剂：用纳米Cu作催化剂制得一种弹性导电纳米纤维［Nano－F］，这些导电纤维在乙醇溶液中可一根根分离开，并经过10^4 h时效实验证明导电性不变。

2）纳米Cu固体润滑剂　摩擦磨损是普遍存在的自然现象，摩擦损失了世界一次性能源的1/3以上，磨损是材料与设备破坏和失效的3种主要形式之一，而润滑则是降低摩擦、减小或避免磨损的有效技术。润滑油脂是由基础润滑油和添加剂组成广泛使用的润滑材料。润滑添加剂很大程度上决定了润滑剂的使用性能。发展具有良好抗磨损性能、高承载能力、对磨损表面具有一定磨损修复功能的润滑添加剂是摩擦学领域的重要前沿课题。纳米材料在润滑与防护领域显示了广阔的应用前景，研究表明纳米颗粒可以作为润滑油脂添加剂而起到减摩、抗磨和抗压作用。纳米铜粉做固体润滑剂是纳米材料应用之一。纳米铜粉以适宜的方式分散于各种润滑油中形成一种稳定的悬浮液，这种润滑剂中每升含有数百万个超细微的金属微粒，它们与固体表面结合形成一个光滑的保护层，同时将微划痕填塞，大幅度降低摩擦和磨损。尤其在重载、低速和高温振动情况下作用更加显著。国际上已有加入纳米铜粉的润滑剂油出售。

20世纪90年代初，人们开始研究纳米修复添加剂。将10～50 μm铜粉、镍粉和铅粉添加到石蜡油中，减摩抗磨性能试验发现加入纳米铜粉或镍粉的石蜡油的摩擦系数至少可降低18%；磨痕宽度至少可降低35%，某些情况下甚至可降低50%，这表明纳米金属粉具有显著改善润滑油减摩抗磨性能的效果。纳米金刚石在摩擦副之间可起“微轴承”的作用，对表面具有抛光作用和强化作用，从而使其具有优异的减摩抗磨性能和抗极压性能。纳米修复添加剂在实际应用中也取得了显著成果。如俄罗斯科学家发现，含纳米铜粉或纳米铜合金粉的润滑油可使润滑性能提高10倍以上，并能显著降低机械部件的磨损，提高燃料效率，改善动力性能，延长使用寿命。俄罗斯生产的含纳米金刚石的N－50A磨合润滑剂，使内燃机的磨合时间缩短50%～90%，同时提高了发动机的磨合品质，节约燃料，延长发动机寿命。乌克兰科学院生产的含纳米金刚石的M5-20和M5-21添加剂，与未加纳米金刚石的润滑剂相比，磨损程度降低1.7～2.0倍，磨合时间缩短1.5～2.4倍，摩擦系数减少1.25～2.0倍。美国密执安州大学用含纳米添加剂的润滑油与传统润滑油进行了对比实验。结果表明，含纳米添加剂的润滑油使凸轮轴磨损减少10倍；活塞环磨损减少2倍；降低表面摩擦和机械磨损25%（100℃）；增加汽缸压力1.2 kg/cm^2；降低油耗；在高负荷和振动条件下仍保持润滑膜存在，对所有的汽油柴油机安全。

对比实验表明，未添加纳米润滑剂的机械油，其摩擦系数不随试验时间的增加而降低。而纳米润滑油的摩擦系数随试验时间的增加均有明显下降趋势，摩擦系数与纳米粒子粒径之间的关系，见图14.8-6。可见，在特定的摩擦学系统条件下，纳米粒子粒径的大小将对润滑剂的摩擦系数产生较大影响，纳米粒子粒径有一较佳的尺寸范围，在该范围内，其润滑效果极明显，有着普通润滑剂所不具备的优异性能，在该范围以外，则效果不甚明显。

3）纳米Cu传感器　可用CuO的纳米晶粉与SnO_2纳米晶粉掺杂制成气体传感器，这类传感器广泛应用于有害、有毒、可燃、易爆气体的监测、监控上。用这种材料制成的传感器的灵敏度远远高于用一般材料制成的传感器。

糖尿病是世界性的多发病和常见病。随着人们生活水平的提高和老年人口的增多，糖尿病发病率呈明显上升的趋势，已成为仅次于心血管病和癌症的第三大危险疾病。我国现约有4 500万糖尿病病人。因而，糖尿病的诊断和治疗是医学界面临的重大课题。用葡萄糖生物传感器可以简单、迅

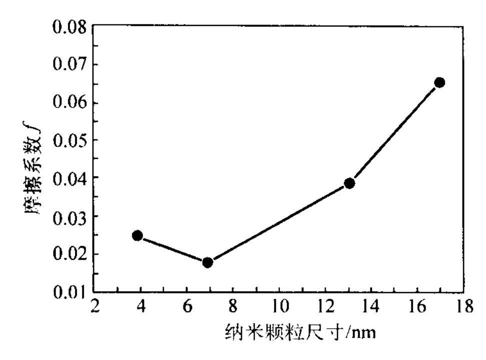


图 14.8-6　纳米粒子粒径对摩擦系数的影响

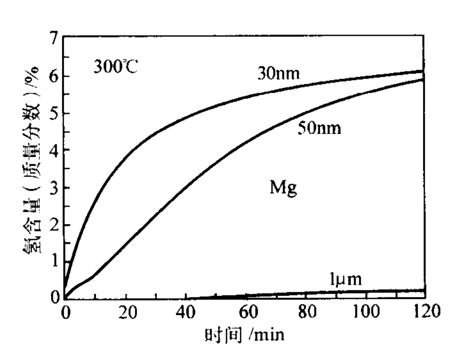
速地测量人体内葡萄糖的含量，从而进行恰当的胰岛素治疗。这种传感器可以做到简便小巧，能随身携带，检测时只需一滴血，有利于对病人进行随时监测。所以，葡萄糖生物传感器的研制显得尤为重要。

实验结果表明，纳米铜颗粒可大幅度提高固定化酶的催化活性，响应电流从相应浓度的几十纳安增强到几千纳安。已从理论和实验上证明了纳米颗粒对固定酶的作用，纳米颗粒对酶催化性能的改善作用，为纳米颗粒在生物传感器领域中的应用提供了可供参考的实验和理论依据。

目前，生物传感器已发展到第三代。这种生物传感器是指在无媒介体存在下，利用酶与电极间的直接电子传递制作的酶传感器。为了实现直接电子传递，可在一些如石英玻璃、金胶体、银胶体或氧化钒无机材料及黏土中固定生物分子，利用纳米颗粒的比表面积大、表面活性中心多、表面反应活性高、催化效率高、吸附能力强等优异性质，提高酶的稳定性和催化活性，从而大幅度提高电极的电流响应灵敏度。考虑到实用问题，采用导电性好，且价格相对便宜的铜颗粒进行实验，把纳米铜颗粒引入到葡萄糖电极研究中，并用易成膜的聚乙烯醇缩丁醛（PVB）做辅助膜基质，进行葡萄糖氧化酶（GOD）的固定化研究。实验结果表明，纳米铜颗粒可显著提高GOD酶电极的响应灵敏度，从而为制备有实用价值的生物传感器提供了可供参考的实验理论依据。

5　纳米Mg

纳米晶材料具有一系列独特的理化及力学性能，如高的扩散系数、高的活性等，为发展高性能的储氢合金创造了条件。纳米晶储氢合金中的高密度晶界一方面可以作为存储氢的位置，另一方面为氢在合金内部的扩散提供快速通道。这使得氢原子很容易到达晶粒内部，避免了氢通过已形成的氢化物的长程扩散，而这恰恰是吸氢过程中最困难的阶段。图14.8-7为MA制备的纳米晶镁和Mg_2Ni合金的快速吸氢行为，与普通粗晶合金相比，吸氢动力学性能得到了明显的改善。



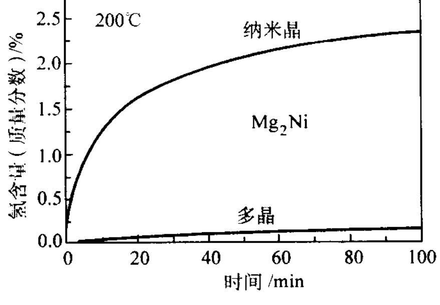


图 14.8-7　纳米结构对Mg基合金吸氢动力学性能的改善

Mg基储氢材料储氢量大（7.65%），重量轻，价格便宜，是未来燃料电池用储氢合金的首选材料。它的缺点是放氢温度高（10^5 Pa时的离解温度为560 K），如果能降低到373 K以下，将非常适合用于燃料电池。近年来，对Mg基储氢材料的研究很热，主要集中在制备方法和如何降低放氢温度，如真空烧结法、燃烧合成法、置换扩散法、机械合金化法（MA）和熔融快淬法等。其中，利用机械合金化法和熔融快淬法制备的Mg基纳米储氢材料克服了Mg基储氢材料的缺点，不仅活化容易，吸放氢速度快，而且大大降低了放氢温度。MA简易高效，很容易实现工业化生产，因而是实现以上目标的最佳手段。

现在已有的镁系合金为Mg_2Ni、Mg_2Cu和MgLa。用球磨镁粉和镍粉可直接形成化学当量的Mg_2Ni，晶粒平均尺寸为20～30 nm，吸氢性能比普通多晶材料好得多。普通多晶Mg_2Ni吸氢只能在高温下进行（如果氢压力小于20 Pa，温度必须高于250℃），而纳米晶Mg_2Ni在200℃以下即可吸氢，无需活化处理。300℃第1次氢化循环后，含氢可达约3.4%。在以后的循环过程中，吸氢速度比普通多晶材料快4倍。

纳米结构的稳定性是必须考虑的因素，因为储氢合金有可能在低于氢化反应温度发生晶粒长大和相变。通过TEM观察到纳米晶Mg_2Ni和镁在多次吸放氢循环后仍然保持纳米晶结构，Mg_2NiH_4的晶粒尺寸基本保持不变，而镁的氢化物晶粒尺寸（100～500 nm）却比初始尺寸（30～50 nm）大了许多。但有趣的是，MgH_2脱氢后又恢复了纳米结构。这也解释了纳米晶镁的循环氢化性能很稳定。纳米晶镁在高于其再结晶温度（400～450℃）仍然不发生晶粒长大，是因为球磨制备的纳米晶结构比较稳定。如果纳米晶储氢合金在吸氢后不再保持纳米结构，则可以在氢化状态下再次球磨以获得纳米结构，这种处理可以进一步改善镁基储氢合金的动力学特性，如经过球磨处理后的Mg_2NiH_4的脱氢温度降低了约50℃。

在MA将纳米结构引入镁基储氢合金的基础上，通过MA在镁基储氢合金表面添加催化剂，特别是纳米尺度的催化组元，可以进一步改善动力学性能。由于催化剂本身并不吸氢，所以其添加量必须减到最少（摩尔分数1%～5%），并且在整个体系中均匀分布。Pd是最有效的催化剂，价格更便宜的Fe、Ni、V、Zr、Mn、Ti及金属氧化物也具有很好的催化效果。添加催化剂去掉了镁基储氢合金的活化过程，制备出来的粉末在室温下就可以吸氢，粉末甚至可以暴露在空气中。添加了Pd催化剂的纳米晶镁基储氢合金可以在室温下吸氢，在100℃就可以快速放氢。将Mg_2Ni和镍粉进行球磨，添加纳米颗粒Pd作为合金表面的催化活性点，大大改善了氢的可逆吸放过程，其合金电极的放电容量高达830 mA·h/g。

将镁基储氢合金与其它动力学性能优越的储氢合金进行复合也是一种有效的方法，特别是通过MA进行纳米复合。一方面复合合金的多相性和相应形成氢化物的多相性导致高密度的相界面，为氢的扩散提供了快捷通道，有利于动力学

特性的改善。另一方面，前面提到的纳米结构和纳米催化改善动力学性能的机制都可以得到利用，最重要的是纳米相之间通过相界面相互作用，有利于吸放氢反应的进行。目前研究较多的主要有 $Mg/MmNi_5$、$Mg_2Ni/MmNi_5$、Mg/FeTi 等合金体系。

采用 MA 将 $MmNi_5$ 与镁复合，形成了由富镁相把 $MmNi_5$ 相包覆的团粒结构，两相之间实现了纳米尺度的复合。该复合合金具有很高的活性，不需活化或只需一次活化就可以吸氢，材料的吸氢量随镁含量的增加而增加。对吸氢 PCT 曲线的拟合结果表明，该合金吸氢的主要控制步骤是表面吸附过程，同时显示了氢在纳米复合储氢合金内具有很高的扩散速率。因此纳米相复合结构对镁的动力学性能改善是十分显著的。将镁和 $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ 进行纳米复合，复合储氢合金的吸放氢速度是 MgH_2 的 5～6 倍。

纳米复合储氢合金的相结构对氢化反应有重要的影响，复合相之间的包覆结构未必是最有利的，开放式的或互为包含的相结构有可能达到更好的效果。在 MgH_2 与 Mg_2NiH_4 的球磨产物中出现了一种协同脱氢现象。当 Mg_2NiH_4 在低温下首先脱氢时，其晶格发生严重收缩，使邻近的 MgH_2 晶格发生畸变，诱使 MgH_2 发生脱氢反应。一旦 MgH_2 的脱氢反应启动，在 MgH_2 晶粒内部又会发生前文所述的协同脱氢现象：晶内区域收缩→晶间区域变形→脱氢。Mg_2NiH_4 作为脱氢反应的触发剂，它的量不必多，且不用将 MgH_2 包覆起来。该混合氢化物的脱氢温度在 220～240℃，脱氢速率非常快，且储氢容量超过 5%（质量），在吸放氢循环过程中，这种协同脱氢效应依然可以保持。

6　纳米 Zn

纳米氧化锌是近年来被研究和应用的一种新型纳米材料，因其具有明显的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应，使之在催化、光学、磁学、力学、医学等方面具有许多不同于常规材料的特殊功能，使其在涂料、印染、玻璃、医药、陶瓷工业等方面具有重要的应用价值，特别是在用作橡胶的活化剂以提高橡胶的耐撕裂、耐磨性及抗老化性等方面更具有广阔的应用。纳米氧化锌的制备方法主要有：化学沉淀法、溶胶-凝胶法，乳化法、微乳化法、固相化学反应法等。我国锌资源丰富，提高锌产品的科技含量，增强市场竞争能力，具有广阔的应用前景。

6.1　催化及光催化领域的应用

由于纳米 ZnO 具有极强的表面效应，表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度地增加，粒子的表面能及表面张力也随着增加，从而引起纳米粒子性质的变化；同时纳米 ZnO 的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同，存在许多悬空键，并具有不饱和性质，因而极易与其它原子相结合而趋于稳定，所以具有很高的化学活性；另外，由于纳米 ZnO 大的比表面积，表面的键态与颗粒内部的不同，表面原子配位不全，这就导致表面活性位置增多，形成凸凹不平的原子台阶，加大了反应接触面。因此纳米 ZnO 比普通 ZnO 具有更高的催化活性及光催化活性。有一些高分子聚合物的氧化、还原以及在有机合成与分解反应中，采用纳米 ZnO 做催化剂，能极大提高反应速率和产品质量。通过研究液氮温度下，纳米 ZnO 在光催化氧化 C_7H_{16} 和 SO_2 过程中发现，其光催化活性随其顺磁共振（ESR）信号强度的减小而下降。说明 O^{2-} 空位在光催化反应中起重要作用。同时发现在催化反应中，氧缺位越多，催化活性越高。另外，在紫外线照射下，纳米 ZnO 光催化反应可除去多种有毒气体，并能与多种有机物（包括细菌内的有机物）发生氧化反应，从而把大多数病毒和细菌杀死，因此可被广泛应用于空气净化、废水处理等领域。

6.2　光、电及气敏等领域的应用

气敏材料的基本要求是对吸附气体有快速的反应，吸附后能改变其物理性质，且反应可逆，能再生，而纳米 ZnO 的高比表面积、高活性等表面半导体性能正是增进气体元件灵敏度的重要原因，致使它对外界环境（如温度、光、气等）十分敏感，从而引起其电阻显著变化。利用这种性能可做温度计及气体传感器。此外 ZnO 对多种可燃性气体具有较高的气体敏感度，如通过掺杂可对硫化氢、氟立昂、酒精蒸汽和二氧化硫等气体的选择性检测。对纳米 ZnO 气敏性测试得出，ZnO 的气体灵敏度随晶粒减小而增高。随着纳米材料学科的兴起和发展，将超微粒子用作化学传感器材料，ZnO 正显示出良好的应用前景，越来越引起人们的关注。纳米 ZnO 气敏材料可提高元件的灵敏度，降低元件的工作温度，不仅为氧化物半导体气敏材料的制备提供了一种新的思路，而且也为固相反应在气敏材料合成中的应用提供了一个可行性实例。

近年来，人们对纳米 ZnO 的光增强效应及发光机制进行了研究，指出 ZnO 在蓝绿波段的发光是由单离子氧空位引起的。通过对 ZnS 薄膜热氧化制备出了纳米 ZnO 薄膜，此薄膜具有极强的光致发光能力。对纳米 ZnO 颗粒在阳极 Al_2O_3 模板中的光致发光进行研究的结果表明，在阳极 Al_2O_3 模板孔洞中生长的纳米 ZnO 颗粒较常规方法制备的 ZnO 有至少 22 倍的光致发光增强能力。同时研究发现，当半导体材料的颗粒尺寸接近于玻耳半径时，其发光性质与大颗粒尺寸的本体磷光体开始有明显的不同，主要表现为发光强度变化和光谱位移等，这个现象称为量子限制效应。另外，由于 ZnO 薄膜的量子尺寸效应，比 GaN 更高的量子效率，且其荧光波长比 GaN 更短，因此在光存储应用中可以进一步提高光存储的密度，从而在光电子领域对于提高光记录和信息的存取速度起到非常重要的作用，纳米 ZnO 薄膜有望成为下一代紫外光半导体激光器，这将引起光信息存储的巨大变革。

纳米 ZnO 和其它微观粒子一样具有贯穿势垒的能力即遂道效应。纳米材料的这种宏观量子隧道效应对基础研究与应用都具有重要意义，它限制了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限。因此量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子器件的基础，或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。同时利用纳米 ZnO 的压电敏的晶界效应可制备纳米 ZnO 薄膜压电材料，表面光滑致密，易于制造，价格低，稳定可靠，便于调变性能，易平面化、集成化。因此纳米 ZnO 可用做半导体膜、光导通讯保护膜和声学的压电膜等。纳米 ZnO 还可用做图像记录材料、半导体材料及电容器等。同时利用掺杂制备的纳米 ZnO 薄膜，具有优异的光电性能，如高的电导率、宽的禁带宽度（室温下 $E_g = 3.37$ eV）等，因此可应用于太阳能电池、电致发光等方面。

6.3　日用化工及生物医学领域的应用

含纳米 ZnO 的陶瓷制品烧结温度可降至 400～600℃，成品光亮如镜，极大降低了能源消耗，产品质量也大幅度提高。同时这种陶瓷制品具有良好的韧性，这是由于纳米超微粒子制成的固体材料具有大的界面，界面原子排列相当混乱。原子在外力变形条件下自己容易迁移，表现出甚佳的韧性与一定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力学性能。这种陶瓷硬度高，耐高温，耐腐蚀，可用于制浴缸、地板砖及桌石等。同时由于添加纳米 ZnO 制品具有防老化、高弹性、高温冲击韧性以及抗静电、抗摩擦着火、使用寿命长等优异性能使其广泛应用于玻璃、功能塑料以及橡胶制品中。如采用

纳米材料改性的橡胶手套可广泛用于车间、家庭和医院，具有杀菌功能。添加纳米ZnO轮胎侧面胶的抗折性可由10万次提高到50万次，而且其用量仅为常规ZnO用量的30%～50%。

将纳米ZnO添加到各种涂料中，用于各种材料表面涂层，具有很好的抗潮、抗腐蚀性、耐光性和耐候性，并可显著提高涂膜的机械强度和附着力。因此可被用于电话、微机、冰箱等的防腐涂层，及建筑墙面、地面和各种卫生洁具表面。纳米ZnO添加到汽车金属闪光面漆中可制造一种汽车专用变色漆。另外添加纳米ZnO的涂料对电磁波、雷达波具有很强的吸收性，且颜色浅，涂层薄，因此用于飞机、导弹、潜艇、舰艇等武器装备上作军事隐形材料，可以极大提高它们的战斗生存能力，在军事、国防上都具有重大的意义。

通过对纳米ZnO的紫外－可见光特性的研究表明，在可见光区，纳米ZnO比普通氧化锌对可见光的吸收弱得多，有很好的透过率，因此具有高度的透明性。在紫外区，纳米ZnO对紫外光的吸收能力远远强于普通氧化锌。说明纳米ZnO较普通氧化锌具有很好的可见光透明性及紫外线遮蔽特性，可广泛用于汽车工业、防晒化妆品、感光材料及文物保护等诸多方面。同时由于纳米ZnO无毒、无味、不分解且不变质，因此在化妆品中添加纳米ZnO，既能屏蔽紫外线防晒，又能抗菌除臭。另外，对纳米ZnO着色进行了研究，制备出类球形、呈肤色的纳米ZnO，该产品可用于化妆品、医药、颜料等领域。

纳米ZnO在日光、尤其紫外线照射下，能自行分解出自由移动的带负电的电子，同时留下带正电的空穴，这种空穴可激活空气中的氧变为活性氧，具有极强的化学活性。同时纳米ZnO作为光触媒型抗菌材料，与H_2O或OH^-反应生成一种具有强氧化性的羟基以杀死病菌。在研究ZnO粉末形状、结晶度及比表面积对体系抗菌性能的影响时发现，ZnO对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌有很高的抗菌活性，随ZnO粉末浓度的增加，粒子尺寸的减小，比表面积的增加，对大肠杆菌的活性增加。同时，通过混合菌种的抑菌圈定性实验表明，纳米ZnO有较强的持久抗菌性能，定量实验表明，抗菌能力随着ZnO浓度的提高而提高，当纳米ZnO的含量达到2%（质量分数）时，其灭菌率达99.996%。

另外纳米ZnO可用于生产混合消臭剂的除臭纤维及各种布料和服饰中，能吸收臭味净化空气，如开发出的防紫外线纤维，用此种纤维制作的夏装不但不会感到日晒，反而会有凉爽感。

7 纳米稀土氧化物

我国在稀土资源和产量方面，在世界上均占有优势。稀土纳米材料及应用已成为当前的一个热点，其原因在于该材料集稀土特性和纳米特性于一体，具有的综合优良特性，其应用前景巨大。稀土纳米氧化物是稀土纳米材料的重要组成部分，由于其具有特殊的物理化学性质，将成为21世纪的新材料，在工业中有极为广阔的应用前景。随着纳米颗粒尺寸的超微化以及材料的高纯化，其价格成倍增长，附加值也会急剧增长。例如，目前在国际市场上$4NY_2O_3$纳米粉约50～70美元/kg。我国对各种制备方法如溶胶－凝胶法、醇盐法、络合沉淀法、均相沉淀法、水解法、热分解法等均开展过研究，已能制备出各种单一稀土氧化物。

高纯稀土氧化物纳米材料在工业部门及尖端技术领域具有较为广泛的用途，是极为重要的材料。

1）光学特性的应用　纳米稀土氧化物具有很丰富的光学性能，如吸光物性、荧光特性、光致发光、光电致发光等，在光学、电学领域有广泛的应用。如99.99%的La_2O_3是高级光学玻璃的添加剂；纳米稀土氧化物被广泛应用于光学玻璃、各种功能灯、激光材料等。如CeO_2具有高折射率和高稳定性，可用做光电池的减反射膜以及各种增透膜、保护膜和分光膜。此外CeO_2具宽带强吸收能力，而对可见光却几乎不吸收。因此在玻璃中掺入纳米CeO_2，则可使玻璃具有防紫外线功能，同时又不影响玻璃的透光性。

2）荧光特性的应用　稀土氧化物实现高纯化后，电视荧光粉、灯用荧光粉、医用荧光粉等的开发、生产与应用得到了惊人的发展，由于产品附加值高、效益显著，已成为稀土高新技术开发的首要领域。99.99%的Eu_2O_3和Y_2O_3是彩电和节能灯用荧光粉的主要组分；超过99.95%的Tb_4O_7是荧光粉的激活剂。当前主导荧光粉生产的是日本，近年来虽然彩管呈停滞和下降趋势，但计算机显示屏的生产却大幅度增加，使荧光粉的需求仍保持增长趋势。荧光材料中的蓝粉、绿粉的制备原料较为便宜，且红粉用量较多，成本较高，因此为降低成本，研究的目标都集中在红粉的开发和应用上。红色荧光粉利用Eu^{3+}作为激活剂，Y_2O_3等作为基体，其质量决定彩色电视和稀土三基色节能灯的质量。纳米级红色荧光粉粒径在100～300 nm之间，紫外光下的激发光谱在610 nm处峰值尖锐，具有良好的效果。

3）催化性能的应用　稀土纳米氧化物颗粒能用作催化剂，如CeO_2就是一种优良的催化剂，将CeO_2纳米粉分散在独柱石等载体上可将汽车尾气中的H_2S氧化成SO_2；复合稀土氧化物的纳米级粉体有极强的氧化还原性能，以活性炭作为载体，以纳米$Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$粉体作为催化活性体的汽车尾气净化催化剂，提高尾气中CO、碳氢化合物和氮氧化物的转化率；含CeO_2纳米粉的催化剂可催化合成C_1～C_6的低级醇，将丙烯醛催化氧化成丙烯酸。

4）作为原料的应用　高纯稀土氧化物纳米材料也能作为新材料的原料，如水合稀土硝酸盐分别由高纯稀土氧化物粉末Y_2O_3、Nd_2O_3、Pr_6O_{11}、Sm_2O_3制备；Y_2O_3纳米粉弥散在合金中能制备超高强度耐热合金；制备Y_2O_3-ZrO_3增韧性陶瓷；CeO_3纳米粉作渔船抛光剂；纳米级稀土氧化物还可作为烧结体原料、助烧结剂、荧光粉的原料等。

8 非晶合金

非晶合金由于其独特的长程无序、短程有序的结构，因而具有独特而优异的物理、化学及力学性能。然而，尽管某些非晶合金已用于半导体、超导体、磁、电、热等功能性领域，但在结构领域却并没有发挥其强度高、耐蚀性好等优点。究其原因，主要是由于以前制备非晶合金需急冷（冷却速度在10^6 K/s以上），得到的非晶合金的厚度在100 μm以下。这无疑限制了非晶合金的力学性能研究，以及非晶合金作为结构材料在实际中的应用。近十年来，随着深过冷技术的发展，可通过抑制合金溶液中的异质形核来获得大的过冷度，使制备大块非晶合金成为可能。大块非晶领域取得了突破性进展，不断有新的具备很强玻璃形成能力的大块非晶合金系被开发出来。这些合金具有许多优异的性能，随着对其形成理论和物理、化学性能的进一步研究，必将在工业、生活等领域得到广泛应用。日本东北大学A.Inoue课题组及美国的W.L.Johnson课题组分别采用深过冷法系统地研制出一系列具有很强非晶形成能力的多组元合金族，其临界冷却速度在1 K/s左右，大大低于急冷法所需的10^6 K/s的冷却速度，使制出的大块非晶合金直径或厚度达到了数十毫米，最大可达100 mm。随着La基、Zr基、Mg基、Ti基、Pd基、Co基、Fe基等多种类型大块非晶合金的研制成功，极大地促进了非晶合金力学性能及其工程实际应用的研究。块体非晶态合金可以分为非铁基和铁基两大类，如表14.8-2所列，

在多种非铁基（有色金属）合金系中能制取最大直径 > 5 mm 的块体非晶态材料。

表 14.8-2　非铁基块体非晶材料的发展概况

非铁系合金	开发年份
Mg-Ln-M（Ln = 镧系金属，M = Ni，Cu，Zn）	1988
Ln-Al-TM（TM = VI ~ VII 族过渡金属）	1989
Ln-Ga-TM	1989
Zr-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-TM-Be	1993
Zr-（Ti，Nb，Pd）-Al-TM	1995
Pd-Cu-Ni-P	1996
Pd-Ni-Fe-P	1996
Pd-Cu-B-Si	1997
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
Cu-（Zr，Hf）-Ti	2001
Cu-（Zr，Hf）-Ti-（Y，Be）	2001
Co-Fe-Ta-B	2004

表 14.8-3 总结了大块非晶合金的基本特性及其应用领域。在大量的实验结果的基础上，我们知道利用上述方法制备的大块非晶合金具有不同于晶态合金的独特物理、化学和力学性能，主要表现在：高拉伸强度、高弹性能、良好的塑性、高断裂韧性、高冲击断裂能、高弯曲强度、高抗腐蚀能力、良好的软硬磁性能、精细黏滞成形能力、良好的加工性能以及铸造性能，具有如此诸多优良性能的大块非晶合金，极有可能成为应用广泛的工程材料，在机械、通讯、航空航天、汽车工业、化学工业、运动器材乃至国防军事上具有广泛的应用潜力。大块非晶合金可用于制作机械结构材料、精密光学材料、模具材料、工具材料、切削工具材料、电极材料、耐腐蚀材料、储氢材料、装饰材料、复合材料、运动器材材料及软磁材料等。目前大块非晶合金在某些领域的应用已逐步得到研究。

表 14.8-3　大块非晶合金的性能和应用

基本特性	应用领域
高强度	机械结构材料
高硬度	精密光学材料
高冲击性能	切削工具材料
高耐蚀性	模具材料
高耐磨性	高耐蚀性材料
高超塑性	体育用品材料
良好的软磁性能	复合强化材料
高磁致伸缩	软磁材料
	高磁致伸缩材料

图 14.8-8 为不同材料的弹性模量及拉伸强度关系图，镁合金、硬铝、钛合金、不锈钢、超强钢等常见的结构材料与新型的大块非晶材料的强度相比差别比较明显。密度较小的 Al 基和 Mg 基大块非晶合金由于其强度是对应的晶体材料所能获得的最高强度的 2 ~ 3 倍，最近也引起了广泛地关注。强度不高的 Mg 合金获得非晶结构后其强度可达 1 000 MPa 以上。Al 基非晶合金的最高强度可达 1 200 MPa，如果可以获得在非晶基体上弥散着纳米尺度的 fcc-Al 粒子的结构，则强度可以达到约 1 550 MPa。这种高强度 Al 基合金的获得使得获得具有高比强度的新型先进材料成为可能，真正体现了材料硬而强的特性。最新结果表明，成分为 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ 的大块非晶材料表现出前所未有的高强度（室温为5 185 MPa，698 K 时达到 5 334 MPa）。该材料还同时表现出良好的软磁性能（低矫顽力 0.25 A/m 和高磁导率550 000）。

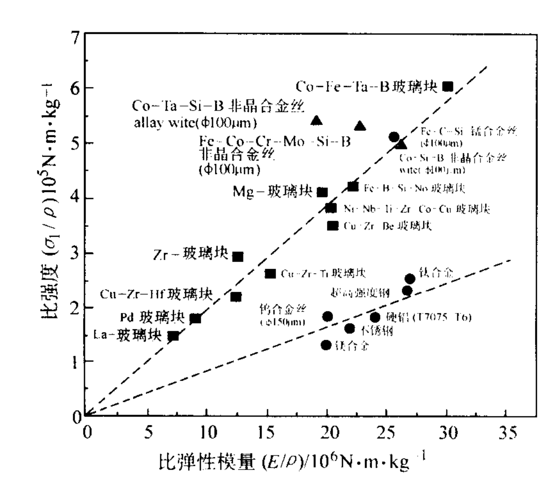


图 14.8-8　不同材料硬度与弹性模量关系

由于大块非晶中不存在晶体中的滑移，在高温下具有很大的黏滞流动性，可发生塑性应变，如非晶 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金在过冷液相区拉伸应变超过 15 000%。利用这个特性，这类非晶合金还可在其过冷液相区像玻璃一样，被吹制成表面非常光泽的非晶合金球，加工成表面非常光泽的微型齿轮，而利用常用超塑性晶态合金通过晶界滑移机制是难以实现的。

由于非晶合金是单向无定形结构，不存在晶界、位错和层错等结构缺陷，也没有成分偏析和第二相析出，这种组织和成分的均匀性使其具备了良好的抗局域腐蚀能力的先决条件；同时非晶态结构合金自身的活性很高，能够在表面上迅速形成均匀的钝化膜，因此非晶合金具有良好的抗腐蚀性。

与传统的金属磁性材料相比，由于非晶合金原子排列无序，没有晶体的各向异性，而且电阻率高，因此具有高的导磁率、低的损耗，是优良的软磁材料，代替硅钢、坡莫合金和铁氧体等作为变压器铁芯、互感器和传感器等，可以大大提高变压器效率、缩小体积、减轻重量、降低能耗。非晶合金的磁性能实际上是迄今为止非晶合金最主要的应用领域。

晶态合金中只有少数几种（Ni_2Cr 和 Mn_2Cu 系）具有低电阻温度系数，而在非晶合金中却很多，并且电阻温度系数随成分可由负变正，因而能通过成分调整或热处理控制晶化程度，很容易获得零电阻温度系数。

此外，非晶合金除用作功能材料和结构材料外，还可利用非晶晶化的特性由大块非晶制备大块纳米晶或非晶 + 纳米晶复相材料，从而获得更佳的性能。大块非晶合金的出现也为研究纳米晶或细晶合金材料、研究细晶组织内界面形成过程、界面热力学特征以及晶化过程动力学与热力学提供了良好的条件。

锆基非晶合金具有特殊的回弹与振动性能，能够传递 99% 的能量到球上，具有高强韧性的 $Zr_2Ti_2Cu_2Ni_2Be$ 系的大块非晶已应用于高尔夫球击球拍头。美国宇航局在 2001 发射的“起源号”宇宙飞船上安装了用 $Zr_2Cu_2Al_2Ni$ 块体非晶合金制成的太阳风搜集器，以研究太阳外层空间中陨星、彗星、月亮等行星气氛的化学进化。

锆基非晶合金具有高的抗拉强度、高的弹性能、高的冲

击断裂性能、高的耐腐蚀性能、好的延展性、优异的固有低频振动阻尼性能、高的电催化活性，添加铁后具有良好的磁性能。锆基非晶合金具有良好的动态压缩性能以及正应变率效应，可以提高非晶材料弹丸侵彻装甲钢板的性能。在动态冲击作用下发生沿 45°方向的剪切断裂，使穿甲弹头具有自锐性。用锆钨非晶/晶体复合材料做成的穿甲弹头可以达到很高的密度、很高的强度和模量，弹头有自锐效应，还具有贫铀弹头的高绝热剪切敏感性，环境相容性好，是制造穿甲弹的“绿色”材料，有望在穿甲弹弹芯上得到应用。锆基非晶合金有望在体育器材上，如滑雪、棒球、滑冰、网球拍、自行车和潜水装置等许多项目中得到应用。随着对纳米晶增强锆基非晶合金机理的了解，锆基非晶合金在结构材料上得到了广泛应用。在电极材料、电子、仪器仪表等工业也有应用前景。

编写：张济山（北京科技大学）

参考文献

1 Cardwell D, Ginley D. Handbook of Superconducting Materials. UK: IOP Publishing Ltd, 2003

2 Peter J Lee. Engineering Superconductivity. USA: John Wiley & Sons, 2001

3 林良真等．超导电性及其应用．北京：北京工业大学出版社，1998

4 Greene L, H, Bagley B G. Oxygen stoichiometric effects and related atomic substitutions in the high-T_c cuprates. From: Donald M Ginsberg. Physical Properties of High Temperature Supercond. Vol. II. Singapore: World Scientific, 1990: 509 - 569

5 Wang E, et al. Evaluation of Nb_3Sn superconductors for use in a 23.5T NMR magnet. IEEE Trans. Magn. 1994.30 (4): 2344 ~ 2347

6 Larbalestier D C, et al. Position-sensitive measurements of the local critical current density in Ag sheathed high-temperature superconductor $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ tapes. Physica C, 1994.221: 299 ~ 203

7 张平祥．PMP 法 YBCO 超导体的显微组织及性能研究：[学位论文]．沈阳：东北大学，1995

8 Grant P M. Superconductivity and electric power: promises, promises··· past, present and future. IEEE Trans. Appl. Supercond. 1997.7 (2): 112 ~ 133.

9 袁冠森．第二代高温超导带材涂层导体的研究．低温物理学报，2003.25（增刊）：501 - 505

10 雷永泉，万群，石永康等．新能源材料．天津：天津大学出版社，2000

11 徐光宪编．稀土（下册）储氢合金．北京：冶金工业出版社，1995.286

12 大角泰章著．金属氢化物的性质与应用，吴永宽、苗艳秋译，北京：化学工业出版社，1990.40

13 贡长生，张克立主编．新型功能材料．北京：化学工业出版社，2001.25

14 钱有富，杜昊，王洪祥．稀有金属材料与工程，2000，29（1）25 ~ 27

15 朱光明，稀土成分 RE $(NiCoMnTi)_5$ 储氢合金电化学性能影响的研究：［博士学位论文］．杭州：浙江大学，1997

16 Ogawa H, Iloma M, et al. Metal hydride electrodes for high energy density sealed nicklemetal hydride battery. J Power Sources, 1998, (12): 393 ~ 409

17 Cocciantelli J M, et al. Co and various additives on the performance of MmNi4.3 - xMn0.33Al0.4Cox hydrogen storage alloys and Ni/MH primatic sealed cells. J Alloys and Comp, 1997, 642 ~ 647

18 Tang W Z, et al Electrode stabilities of copper - containing misch metal - nickle based hydride forming alloys. J Applied Electrochem, 1995, (25): 874 ~ 880。

19 申泮文，汪根时，张允什等．南开大学金属氢化物化学研究十年重要成果综述．见：新型储氢材料及其应用学术研讨会论文汇编．“863”储氢材料专题组，1990，215

20 胡子龙编，储氢材料．北京：化学工业出版社，2002

21 郭炳焜，徐徽，王先友，肖立新．锂离子电池．长沙：中南大学出版社，2002

22 吴宇平，戴晓兵，马军旗，程预江．锂离子电池——应用与实践．北京：化学工业出版社，2004

23 B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell etal, Formation and Structural Properties of Layered $LiMnO_2$ Cathod Materials. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147 (11): 4078 ~ 4082

24 Jie Guan, Meilin Liu. Transport Prooerties of $LiMn_2O_4$ Electrode Materials for Lithium - ion Batteries. Solid State Ionics, 1998, 110: 21 ~ 28

25 孙玉城，卢世刚，刘人敏．正尖晶石 $LiMn2O_4$ 的合成与电化学性能研究．电源技术，2000，24（5）：277 ~ 279

26 郭华军，李向群，李新海，王志兴．锂离子电池用石墨材料的结构与性能研究．电池，2003，33（6）：348 - 351

27 R. J. Gummow and M. M. Thakeray. An Investigation of Spined - Related and Orthorhombic $LiMnO_2$ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. 1994, 141 (5): 1178 ~ 1182

28 曲涛，田彦文，翟玉春．锂离子电池正极材料 $LiFePO_4$ 的发展，材料导报，2004，18（2）：75 ~ 78

29 Arai H, Okada S, Sakurai Y, et al. Reversibility of $LiNiO_2$ Cathod. Solid State Ionics, 1997, 95: 375 ~ 282

30 吴晓东，王兆翔，陈立泉，黄学杰．碳/非碳复合材料在锂离子电池中的应用．中国科学技术大学学报，2002，32（增刊）：142 ~ 148

31 J. M. Paulsen and J. R. Dahn. Phase Diagram of Li - Mn - O Spinel in Air. Chem. Master, 1999, 11 (11): 3065 ~ 3079

32 Shin - ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sskurai, Jun - ichi Yamaki. Lithium ion cell safety. Journal of power sources, 2000, 90: 188 - 195

33 Sung - Chul Park, Young - Soo Han, Youn - Seon Kang, Paul S. Lee, et al. Electrochemical Properties of $LiCoO_2$ - Coated $LiMn_2O_4$ Prepared by Solution - Bassed Chemical Process. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148 (7): A680 ~ A686

34 Jeom-Soo Kim, Jai Prakash, and J. R. Selman. Thermal Characteristics of $Li_xMn_2O_4$ Spinel. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4 (9): A141 ~ A144

35 张凤敏，李宁，黎得育，张翠芬．锂离子电池正极材料研究现状．电池，2003，33（6）：392 - 394

36 刘人敏，罗江山，吴国良，金维华．锂离子电池用活性正极材料 $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 的研究．电源技术，1998，22（3）：104 ~ 105

37 Wang G X, Zhang S, Bradhurst D H, et al. Synthesis and characterization of $LiNiO_2$ compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries. J Power Sources, 1998, 76 (2): 141 ~ 146

38 陈德钧．锂离子电池碳负极材料．电池工业，1999，4（2）：58 - 63

39 Abraham K M, Alamgir M. Ambient temperature rechargeable polymer-electrode batteries. J Power Sources, 1993, (43 ~ 44): 195 - 208

40 衣宝廉，俞红梅．质子交换膜燃料电池关键材料的现状与展望．电源技术，2003.5

41 张海峰，衣宝廉等．质子交换膜燃料电池双极板的材料

与制备. 电源技术, 2003.4

42 索进平, 钱晓良等. 新型质子交换膜的发展. 电源技术, 2003.5

43 Jones D J. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazile and polyetherketone for fuel cell applications. J Membrane Sinence, 2001, 185: 41 ~ 58

44 Colomer M T, et al. High porosity silica xerogel prepared by a particulate sol – gel route: porestructure and proton ductivity, J Noncrystalline solides, 2001, 290: 93 ~ 104

45 张华民, 明平文等. 质子交换膜燃料电池的发展现状. 当代化工, 2001.3

46 唐致远, 宋世栋, 刘建华. 质子交换膜燃料电池电极催化剂的研究进展. 电源技术, 2003.2

47 Markovic N W, Widelov A, Ross P N. Electrooxidation of CO and CO/H_2 mixtrues on a Pt-Sn catalyst prepared by an implantation method. Catalysis Letters, 1997, 43:161.

48 Grgur B N, Markovic N M, Ross P N. The electro-oxidatilon of H_2 and H_2/CO mixtures on carbon-supported PtxMoy alloy catalysts. J. Electrochem. Soc., 1999, 1461: 1613.

49 黄乃科, 王曙中, 李灵忻. 质子交换膜燃料电池电极用气体扩散层材料. 电源技术, 2003.6

50 R.L.Cook, R.C.MacDuff, and A.F.Sammells. Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (10 – 12): 3309 ~ 3310

51 B.C.H.Steele, P.H.Middleton, and R.A.Rudkin. Material Science Aspects of Sofc Technology with Special Reference to Anode Development. Solid State Ionics, 1990, 40/41 (1): 388 ~ 393

52 林维明. 燃料电池系统. 北京: 化学工业出版社, 1996.

53 H.Fujimura, N.Kobayash i, K.Ohtsuka, Heat and mass transfer in a mo lten carbonate fuel cell (Performance and temperature distribution in a cell stack), JSM E Int. J. Vol.35 (1), 1992: 81 ~ 88.

54 何长青, 衣宝廉. 熔融碳酸盐燃料电池阴极的研究进展. 电源技术, 2001, 25 (4): 299.

55 Ota Ken-ichiro Takeishi Yasuhiro Shibata Soichi et al. Solubility of cobalt oxide in molten carbonate. J Electrochem Soc, 1995 142 (10): 3322

56 S.Mitsushima, K.Matsuzawa, N.Kamiya, Elctrochem. Acta, 47 (2002): 3823 – 3830.

57 Leo J M, Blomen J, Selman J R, Fuel cell systems. New York: 193 ~ 371.

58 Shimizu, Y, Uemura K, Matsuda H et al. Bi functional oxygen electrode using large surface area $La_{12x}Ca_xCoO_3$ for rechargeable metal air battery. *J. E lectrochem. Soc.*, 1990, 137 (11): 3 430

59 Kiros Y, Schwartz S. Pyrolyzed macrocycles on high surface area carbons for the reduction of oxygen in alkaline fuel cells. *J. Power Source*, 1991, 36 (4): 547

60 Treble F.C. (editor) Generating Electricity from the sun, Pergamon Press, New York: 1991

61 Waver P. Irscher S. Wagemann H G. High resolution LBIC characterization of tricrystalline silicon solar sell. 14th European PVSEC. 1997: 38

62 Bruton T M, Luthardt G, Rasch K D, et al. A study of manufacture at 500MW pp.a. of crystalline silicon photovoltaic module, 14th European PVSEC. 1997: 11

63 敖建平, 孙国中. 我国太阳电池研究及产业现状分析. 太阳能, 2003年, 第2期

64 Guha S. Amorphous silicon alloy solar cells and modules opportunities and hanl-lenges. 25th IEEE PVSC, Washington, 1996: 1017 ~ 1022

65 Sugiyama S. Improved stability against light exposure in amorphous deuterated silicon alloy solar cells. Appl Phys Lett, 1997, 70 (3): 378 ~ 380.

66 Makuyama E. Development of stable a-Si solar cells with wide-gap a-Si: H I-layers deposited by an inert gas plasma treatment method. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 771

67 Longeaud C. Properties of a new a-Si: H like material: hydrogenated polymorphous silicon. J Non-Cryst Sol, 1998, 227 – 230: 96 ~ 99

68 Schock H W. Status and prospects of photovoltaic thin film technologies. 14th European PVSEC, Spain, 1997: 2000 ~ 2005

69 Takakura H. An optimization design of high efficiency low Cost a-Si/poly-Si tandem type solar cells. Int Solar Energy Society 1997 Solar World Conf, 1997: 11

70 Tanaka M, Tsuge S, Kiyama S. Fabrication of polycrystalline Si thin film for solar cells. Research roport. Japan: Sunyo electic Co, Ltd, 1996 – 1997, 18: 118 ~ 129

71 Guha S, Yang J, Banerjee A, et al. Triple-junction amorphous silicon alloy PV manufacturing plant of 5MW annual capacity. 26th IEEE PVSC, Anaheim of USA 1997: 607 ~ 610

72 Carlson D E. Commercialization of multijunction amorphous silicon modules. 25th IEEE PVSC, Wshington 1996: 1023 ~ 1027

73 Hill R. PV Cells and modules. Renewable Energy World, 1998, 1 (2): 22 ~ 26

74 邓志杰, 王雁. 化合物半导体光状电池研究进展. 世界有色金属, 2000, (8): 4 ~ 6

75 Solar cells development in Japan. Tech Japan, 1999, 32 (2): 26 ~ 33

76 Yang MJ, Yang J L, Yamagy M. Analysis of heteroepitaxy AlGaAs/Sitandem solar cell for concentration applications. Jap J Appl Phys, 1998, 37 (7B): L849 ~ L851

77 Bhattacharya R N, Batohelor W, Wiesner H Etal. 14.1% CIGS-based PV cells from electrodeposited precursors. J Electrochem Soc, 1998, 145 (10): 3435 ~ 3440

78 Hermann A M. Polycryst thin film solar cells-Areview. Solar Ener2gy Mater Solar Cells, 1998, 55 (1/2): 75 ~ 81

79 hu T L, Chu S S. Thin film Ⅱ-Ⅵ photovoltaics. Solid State Electronics, 1995, 38 (3): 533 ~ 549

80 Wu X. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001: 995 ~ 1000

81 季秉厚. 多晶薄膜与薄膜太阳电池. 太阳能学报, 1999, 20 (特刊): 102 ~ 114

82 Powell R C. Development of thin-film CdTe photovoltaics. Technical Digest of the International PVSEC-9, Miyazaki, Japan, 1996: 117 ~ 120

83 Rose D. The role of oxygen in CdTe/CdS solar cells deposited by close-spaced sublimation. Proceedings of the 25th IEEE PVSC, New York, 1996: 777 ~ 780

84 郑毓峰. 共溅射 CdTe 掺 Nd 薄膜的结构和电导性能. 新疆大学学报 (自然科学版), 2002, 19 (1): 6 ~ 8

85 李蓉萍. 掺 Sb-CdTe 薄膜的结构及其光学特性研究. 真空科学与技术, 2002, 22 (6): 474 ~ 476

86 J.Kessler. Cu (In, Ga) Se_2 thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural consider-

ations. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2003, 11 (5): 319~331
87 Martin. Solar cell efficiency tables (version 21). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2003, 11 (1): 39~45
88 J S Ward. A 21.5% efficient Cu (In, Ga) Se_2 thin-film concentrator solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2002, 10 (1): 41~46
89 Björn A. Andersson. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2000, 8 (1): 61~76
90 何开元主编. 精密合金材料学. 北京: 冶金工业出版社, 1991
91 周寿增等编著. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1995
92 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄. 功能材料学概论. 北京: 冶金工业出版社, 1999
93 《高技术新材料要览》编辑委员会. 高技术新材料要览. 中国科学技术出版社, 1993, 562
94 Javier Llorca, Fatigue of Particle-and Whisker-reinforced Metal Matrix Composites, Progress in Materials Science, 2002, 47: 283~353
95 Geiger A L., Andrew Walker J. The Processing and Properties of Discontinuously Reinforced Aluminum Composites, Journal of Metal, 1991, 8: 8~15
96 McKimpson M G, Thompson S R., Evaluating the Mechanical Properties of Commercial DRA, Journal of Metal, 1991, 1: 26~29
97 Abkowitz S, Fisher H. CermeTi® Discontinuously Reinforced Ti-Matrix Composites: Manufacturing, Properties, and Applications, Journal of Metal, 2004, 5: 37~41
98 Clyne T W, Withers P J. An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge University Press, 1993: 242
99 MIL-HDBK-17, Department of Defense Handbook. Vol.4, 2002
100 Chadwich G A, Heath P J. Machining Metal Matrix Composites, Metals & Materials, 1990, 5: 73~76
101 张永刚, 韩雅芳, 陈国良等主编. 金属间化. 北京: 物结构材料. 第一版. 北京: 国防工业出版社, 2001
102 陈国良, 林均品编著. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1999
103 新世纪高温个金的研究与发展. 钢铁研究总院高温研究所编辑出版, 2002
104 Stoloff N S and Sikka V K ed Physical Metallurgy and Procrssing of Intermetallic Compounds. Chapman & Hall, 1996
105 Westbrook J H and Fleischer R L. Intermetallic Compounds Priciples and Practice. New York: John Wiley & Sons, 1994
106 Rodney Boyer, Gerhard Welsch. Material Properties Hand Book: Titanium alloys. ASM International, 1994
107 Boehlert C J, Majundar B S etal. Metallurgical and Meterials Transactions A, 1999, Vol.30A: 2305~2323
108 Kim Y W and Dimiduh D M, Structural Intermetallics 1997, eds. Nathal M V, Darolia R etal. 1997: 531~543
109 Campbell J P, Ritchie R O etal, On the role of microstructure in fatigue growth of γ-based titanium aluminides. Materials Science and Engineering, A 239-240, 1997: 722~728
110 S. Shabalovskaya. Shape Memory Materials and Its Applications. Materials Science Forum 394~395. 2002: 131~144.
111 T. Y. Hsu. Perspectives on the Exploitation of CuZnAl Alloys, FeMnSi-Based Alloys and ZrO_2-Containing Shape-Memory Ceramics, Materials Science Forum, Volumes 394 - 395, 2002: 369~374
112 D. E. Hodfson. Shape memory alloys. Metals handbook. ASM, 10th edn, 1991 (2): 897.
113 舟久保, 熙康著. 千东范译. 形状记忆合金. 北京: 机械工业出版社, 1992
114 徐祖耀. 形状记忆合金材料. 上海: 上海交通大学出版社, 2000
115 Otsuka K., Wayman C. M., Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1998
116 Guo Jinfang, Zhu Ming and Mi Xujun, Designs and Medical Application of NiTi SMA self-Expanding stent in China SMST-97, USA, 1997: 573
117 W. M. Carroll, M. J. Kelly. Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments, Wiley Periodicals, Inc. 2003: 1122~1130
118 Shabalovskaya, Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial. International Metals Reviews. 2001.46 (5): 233~250
119 L. McD. Schetky, The Industrial Applications of Shape Memory Alloys in North America, Materials Science Forum Vols. 327-328, 2000: 9~16
120 Kazuhiro Otsuka, Xiaobing Ren. Recent development in the research of shape memory alloys, Intermetallics 7, 1999
121 T. Y. Zuo, T. M. Wang, Z. R. Nie. Ecomaterials research in China. Materials and Design, Vol.22 (2001): 107~110
122 山本良一著. 环境材料. 王天民译. 北京: 化学工业出版社, 1997
123 王天民. 生态环境材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
124 左铁镛. 中国矿产资源利用效率. 资源利用率——一个战略性管理目标. 欧亚会议, 克那根夫, 奥地利, 1998.6
125 山本良一著. 生态设计. 2000.
126 刘江龙. 环境材料导论. 北京: 冶金工业出版社, 1999
127 聂祚仁, 王家诚, 王瑛等. 北京新材料产业发展技术经济评价. 北京: 冶金工业出版社, 2002
128 翁端. 环境材料学. 北京: 清华大学出版社, 2001
129 徐新华, 吴忠标, 陈红. 环境保护与可持续发展. 北京: 化学工业出版社, 2000
130 郑积源. 跨世纪科技与社会可持续发展. 北京: 人民出版社, 1999
131 洪紫萍, 王贵公编著. 生态材料学论. 北京: 化学工业出版社, 2001
132 孙胜龙编著. 环境材料. 北京: 化学工业出版社, 2002
133 刘业翔. 铝电解功能电极材料的研究和应用. 第三届全国轻金属冶金学术会议论文集, 1995.10
134 陆钟武. 关于钢铁工业废钢资源量的一般分析. 2001年中国钢铁年会论文集: 13~18
135 翁宇庆. 中国钢铁材料发展现状及迈入新世纪的对策. 2001年中国钢铁年会论文集: 13~18
136 李宇农、何建军、龙小兵, 金属纳米粒子研究进展, 稀有金属与硬质合金, 31 (2003): 45~50
137 杨玉旺、刘敬利, 纳米银研究和应用新进展, 工业催化, 11: (2003): 7~12
138 Jianfei Sun, Faming Zhang, Jun Shen, Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets, Materials Letters, 57, 2003: 3140~3148
139 王鹤寿、陶德华, 几种纳米润滑剂的摩擦学特性, 润

滑与密封，2002：50～52

140 S.Tarasov，A.Kolubaev，S.Belyaev，M.Lerner，F.Tepper，Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil，Wear 252，2002：63～69

141 Tony Spassov，Uwe Koster，Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys，Journal of Alloys and Compounds，287，1999：243～250

142 任学佑，纳米储氢电极材料发展现状，电池，32，2002：113～116

143 J.Huot，M.L.Tremblay，R.Schulz，Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials，Journal of Alloys and Compounds 356－357，2003：603～607

144 曹广秀、李贯良、陈淑敏，纳米 TiO_2 在水处理中的研究进展，工业水处理，23.2003：20～22

145 Yuhong Zhang，Anke Weidenkaff，Amin Reller，Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO_2，Materials Letters 54，2002：375～381

146 Inoue，B.L.Shen，H.Koshiba，H.Kato，A.R.Yavari，Ultra-high strength above 5 000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys，Acta Materialia，2004，52：1631～1637

147 吴志方、柳林，新型块体非晶合金的形成、结构、性能和应用，金属功能材料，2002，9：14－18

148 卢志超、李德仁、周少雄，非晶、纳米晶合金的国内外发展概况及应用展望，新材料产业，2002，100：20～23